# UNTERSUCHUNGEN AN TERNÄREN OXIDEN DES PALLADIUMS UND PLATINS

von

Christine M. M. Zöllner

aus

Brandenburg / Havel

1976 № 444

# UNTERSUCHUNGEN AN TERNÄREN OXIDEN DES PALLADIUMS UND PLATINS

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Christine M. M. Zöllner
aus
Brandenburg / Havel

Als Dissertation genehmigt

von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen

der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Professor Dr. G. Thiele

Zweitberichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Januar 1972 bis Dezember 1975 angefertigt.

Für Themenstellung und wissenschaftliche Beratung danke ich Herrn Professor Dr. G. Thiele.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546228_0066

INHALTSVERZEICHNIS


1. EINLEITUNG 4

1.1. Einführung in die Thematik ..... 4

1.2. Zielsetzung ..... 5

2. UNTERSUCHUNGEN AN PLATINMETALLBRONZEN 8

2.1. Nomenklatur ..... 8

2.2. Struktur und Bindung der Platinmetallbronzen ..... 9

2.2.1. Elementarzelle, Raumgruppe und Modellfindung ..... 9

2.2.2. Punktlagenbestimmung durch Neutronenbeugungsuntersuchungen ..... 11

2.2.3. Strukturbeschreibung ..... 17

2.2.4. Diskussion der Bindungsverhältnisse ..... 18

2.3. Präparative Untersuchungen zur Lenkung der Oxidationsstufe in Platinmetallbronzen ..... 21

2.3.1. Problemstellung ..... 21

2.3.2. Darstellung von $Li_xPt_3O_4$ unter Variation des Parameters x ..... 22

2.3.3. Röntgenographische Untersuchungen an $Li_xPt_3O_4$-Phasen ... 24

2.3.4. Quantitative Analysen der $Li_xPt_3O_4$-Phasen ..... 26

2.3.5. Diskussion der Ergebnisse ..... 27

2.4. Präparative Untersuchungen zur indirekten Beeinflussung des Metall - Metallabstandes über den Einbau großvolumiger Kationen ..... 29

2.5. Präparative Untersuchungen zur indirekten Beeinflussung des Metall - Metallabstandes über große Anionen ..... 32

2.6. Habitus der Platinmetallbronzen ..... 33

2.7. Elektrische Leitfähigkeiten der Platinmetallbronzen ..... 34

2.8. Photoelektronenspektren der Platinmetallbronzen ..... 37

2.9. Magnetismus der Platinmetallbronzen ..... 38

3. UNTERSUCHUNGEN AN TERNÄREN PLATINMETALL-OXIDEN MIT KÄFIGSTRUKTUR 41

3.1. Untersuchungen an $TlPd_3O_4$ ..... 41

3.1.1. Darstellung ..... 41

3.1.2. Elementarzelle und Raumgruppe ..... 42

3.1.3. Modellfindung ..... 43

3.1.4. Strukturparameter ..... 52

3.1.5. Strukturbeschreibung ..... 56

3.1.6. Strukturdiskussion ..... 58

3.1.7. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen ..... 61

3.1.8. Habitus des $TlPd_3O_4$ ..... 64

3.1.9. Photoelektronenspektrum des $TlPd_3O_4$ ..... 66

3.1.10. Elektrische Leitfähigkeit des $TlPd_3O_4$ ..... 68

3.1.11. Magnetismus des $TlPd_3O_4$ ..... 69

3.1.12. UV-Absorptionsspektrum des $TlPd_3O_4$ ..... 69

3.2. Untersuchungen an $TlPd_3$ ..... 69

3.2.1. Darstellung und Eigenschaften ..... 69

3.2.2. Strukturanalyse ..... 70

3.2.3. Strukturdiskussion ..... 74

3.3. Untersuchungen an $TlPt_3O_4$ ..... 76

3.4. Versuche zur Synthese weiterer Verbindungen vom $TlPd_3O_4$-Typ ..... 78

4. STRUKTURBEZIEHUNGEN FÜR VERBINDUNGEN MIT QUADRILATERALEN ELEMENTEN 79

4.1. Strukturbeziehungen zwischen dem $Na_xPt_3O_4$-Typ und dem $TlPd_3O_4$-Typ ..... 79

4.2. Verknüpfung und Koordination in Strukturen mit quadrilateralen Elementen ..... 84

5. EXPERIMENTELLER TEIL 93

5.1. Darstellungsmethoden ..... 93

5.1.1. Darstellung von $Li_xPt_3O_4$ ..... 93

5.1.2. Darstellung von $CaPd_3O_4$ ..... 93

5.1.3. Darstellung von $TlPd_3O_4$ ..... 94

5.1.4. Darstellung von $TlPt_3O_4$ ..... 95

5.1.5. Darstellung von $TlPd_3$ ..... 95

5.2. Analysen ..... 95

5.2.1. Analyse von $Li_xPt_3O_4$ ..... 95

5.2.2. Analyse von $TlPd_3O_4$ ..... 96

5.3. Pyknometrische Dichtebestimmungen ..... 97

5.4. Röntgenographische Untersuchungen ..... 98

5.5. Neutronenbeugungsuntersuchungen ..... 99

5.6. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen ..... 102

5.7. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ..... 103

5.8. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten ..... 104

5.9. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen ..... 106

5.10. Magnetische Messungen ..... 107

5.11. Durchführung der Berechnungen ..... 110

6. ZUSAMMENFASSUNG 111

7. LITERATURVERZEICHNIS 115

# 1. EINLEITUNG

## 1.1. Einführung in die Thematik

Die vorliegende Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit Darstellungen, Strukturen und Eigenschaften ternärer Palladium- und Platinoxide. Zwei Gründe sprachen dafür, dieses Arbeitsgebiet in Angriff zu nehmen:

a) Ternäre Oxide dieser Art spielen in zunehmendem Maße in der Technik eine Rolle. Insbesondere ist die Hochtemperaturtechnologie an ihnen als Werkstoffen interessiert, da sie sich durch Inreaktivität gegen agressive Chemikalien, hohe Schmelzpunkte und niedrige Dampfdrucke auszeichnen. Besonders erfolgreich waren die sogenannten "Platinbronzen" und Verbindungen der Platinmetalle vom Delafossittyp, die zusätzlich zu den genannten Eigenschaften elektrokatalytische Wirksamkeit und eine hohe, sich aus Besonderheiten ihrer Struktur ergebende metallische Leitfähigkeit zeigen. Diese beiden Verbindungsklassen werden daher in steigendem Maße als Coatings für Elektroden in elektrochemischen Prozessen, zum Beispiel bei Elektrolysen zur Herstellung von Sauerstoff, Chlorverbindungen und Chlor, insbesondere bei der Chloralkali- und Chloratelektrolyse und bei Elektrolysen zur Oxidation von organischen Stoffen, verwendet. Solche beschichteten Elektroden lassen sich auch in Brennstoffzellen verwenden, sowie als Anoden in kathodischen Schutzsystemen und zur elektrolytischen Staubabscheidung (1-7).

Als weiteres Beispiel für die weitgestreuten Anwendungsmöglichkeiten ternärer Palladium- und Platinoxide sei der in der präparativen organischen Chemie seit mehr als einem halben Jahrhundert als Katalysator für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen verwendete ADAMS-Katalysator erwähnt. Das nach dem Verfahren von R. ADAMS und V. VOORHEES (8, 9) hergestellte Platinoxid ist niemals reines $PtO_2 \cdot aq$, sondern enthält als eine aktive Komponente $Na_xPt_3O_4$, einer Platinbronze, die katalytisch genauso wirksam wie $PtO_2 \cdot aq$, jedoch wesentlich beständiger

als dies gegen Reduktion zu elementarem Platin ist (10).

b) Interessant sind die ternären Palladium- und Platinoxide aber auch aus strukturchemischer und bindungstheoretischer Sicht. Die Verbindungen des Palladiums(II) und Platins(II) bilden eine "exotische" Klasse von Verbindungen, da sie das Bauprinzip der quadratisch-planaren Koordination beinhalten. Es ist im allgemeinen mit der "low-spin" $d^8$-Elektronenkonfiguration verknüpft und tritt nur noch bei wenigen Verbindungen der Nachbargruppenelemente Rhodium(I) und Iridium(I) mit weichen Liganden und Kupfer(III), Silber(III) und Gold(III) mit harten Liganden auf. Verbindungen dieser Koordination lassen sich daher nicht in die konventionellen Kategorien der Strukturbeschreibung, etwa "dichteste Kugelpackung" oder "Tetraeder- bzw. Oktaederverknüpfung" u.ä. einordnen. Eine umfassende Struktursystematik von Verbindungen mit quadratisch-planaren Baueinheiten steht daher noch aus.

Weiterhin bilden Ionen mit dieser Koordination einige sehr eigentümliche Stapelstrukturen aus, anhand derer das bindungstheoretische Konzept der "anisotropen Metalle" entwickelt wurde (11). Damit sind diese Verbindungen Modellsubstanzen für das Studium der Phänomina, die mit den Eigenschaften eines eindimensionalen Leitfähigkeitsbandes verknüpft sind, und finden daher das lebhafte Interesse vor allem der Festkörperphysiker.

Die Klärung von Aufbau und Bindungsverhältnisse derartiger Verbindungen ist jedoch noch im Fluß und die vorliegende Arbeit will einen Beitrag dazu leisten.

## 1.2. Zielsetzung

Wie schon im Abschnitt 1.1. dargelegt, besteht ein lebhaftes Interesse der Industrie und der Forschung an ternären Platinmetalloxiden. Dabei finden sich in der einschlägigen Literatur zum Teil recht abenteuerliche Vorstellungen über Darstellungsmöglichkeiten, Strukturen und Ursachen

des physikalischen Verhaltens.

Demgegenüber existieren kaum systematische Studien derartiger Verbindungen. Vor diesem Hintergrund sollten auf breiter Basis kristallographische und physikalische Methoden zur Anwendung gebracht werden in der Absicht, Struktur und Eigenschaften der ternären Platinmetalloxide zu studieren. Speziell mit der Aufnahme von XPS-Spektren sollte auch der Frage nach den elektronischen Verhältnissen an den Platinmetallkationen besonders in den valenzgemischten Verbindungen dieser Art nachgegangen werden.

Im ersten Schritt stand das bindungstheoretische Konzept der Platinmetallbronzen zur Diskussion, das von besonderem Interesse für die Theorie des metallischen Zustandes ist. Auf präparativem Sektor sollte der Schwerpunkt der Untersuchungen auf Synthesen weiterer Verbindungen vom $Na_xPt_3O_4$-Typ liegen, um den Bezug zu dem in einer früheren Arbeit beschriebenen $Li_xPt_3O_4$ (12) herzustellen. Ein besonderer Akzent wurde dabei auf die Dotierung des $Pt_3O_4$-Grundgerüstes mit einerseits sehr kleinen, andererseits sehr großen Kationen sowie wechselnder Mengen derselben gelegt, zur Abgrenzung des Existenzbereiches der Phasen vom $Na_xPt_3O_4$-Typ und der Charakterisierung dieser Grenzfälle. Überdies erschien es erfolgversprechend, die Untersuchungen auf die im allgemeinen präparativ einfacher zugänglichen ternären Palladiumoxide auszudehnen. Überlegungen zur Bindungstheorie in den Platinmetallbronzen veranlaßten uns auch, Versuche zur Darstellung von Platinmetallbronzen mit größeren Anionen zu unternehmen, wobei praktisch nur die Sulfide in Frage kamen.

Im zweiten Abschnitt stand die Strukturaufklärung von $TlPd_3O_4$ im Vordergrund, einer Verbindung, die im Rahmen oben genannter Untersuchungen zur Darstellung von Platinmetallbronzen mit großen Kationen zum ersten Mal synthetisiert wurde und trotz der Ähnlichkeit des Formelbildes mit den Platinmetallbronzen eine grundlegend andere Struktur hat.

Die Ursachen dieses abweichenden Verhaltens und die Konsequenzen für das chemische Verhalten waren zu klären.

Da experimentelles Vergleichsmaterial über ternäre Platinmetalloxide immer noch kaum zur Verfügung steht, ergab sich als allgemeine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, den Kenntnisstand über Aufbau und chemische Eigenschaften derartiger Verbindungen zu erweitern und die Basis der Platinmetalloxidchemie auszubauen. Im Vordergrund unserer Interessen stand dabei immer der Zusammenhang zwischen Struktur und chemischen und physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen.

# 2. UNTERSUCHUNGEN AN PLATINMETALLBRONZEN

## 2.1. Nomenklatur

In der vorliegenden Arbeit wird für die ternären Oxide des Palladiums und Platins vom $Na_xPt_3O_4$-Typ die Bezeichnung "Platinmetallbronzen" verwendet. Die Bezeichnung "Bronzen" sollte nicht auf die ternären Wolframoxide beschränkt werden, da diese Bezeichnung unzweifelhaft sehr bequem ist. Es ist sinnvoll, sie auf ternäre Metalloxide mit bestimmten Eigenschaften zu verwenden, ohne dabei das Vorliegen spezifischer Strukturen zu implizieren. Solche Eigenschaften sind versuchsweise definiert worden (13), dazu gehören u.a. das Vorliegen von

a) Glanz und intensive Farbe im Bereich zwischen Gelb und Schwarz,
b) metallische Leitung oder elektrische Halbleitereigenschaften,
c) eines weiten Homogenitätsbereichs aufgrund eines stabilen Wirtsgitters und
d) chemische Inertheit gegen nichtoxidierende Säuren.

Ein weiteres Charakteristikum von Wolfram- und Platinmetallbronzen ist die Ausbildung einer Struktur, in der Metallionen unterschiedlicher Oxidationsstufe in identischer Umgebung vorliegen. Nach der Klassifikation von M.B. ROBIN und P. DAY (14) gehören beide also zu den valenzgemischten Verbindungen der Klasse III-b.

Eine Trennung zwischen Wolfram- und Platinmetallbronzen bringt erst die GOODENOUGH'sche Klassifikation (15), die unterscheidet zwischen Oxiden der Klasse I, bei denen eine starke Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen benachbarter Kationen durch einen kleinen Kationen-Kationenabstand zustande kommt, wie etwa bei den Platinmetallbronzen, während bei den Wolframbronzen, die in die Klasse II einzuordnen sind, eine derartig starke Wechselwirkung durch eine Kation-Anion-Kation-

superposition verursacht wird.

Valenzgemischte Verbindungen, die wie die Platinmetallbronzen unendliche Metall - Metallketten mit sehr kleinen interatomaren Abständen und ununterscheidbarer Umgebung enthalten, bezeichnet man als "anisotrope Metalle", wobei man je nach Zahl der Raumrichtungen, in der Metallketten ausgebildet werden, zwischen "1 D-Metallen", "2 D-Metallen" und "3 D-Metallen" unterscheidet.

## 2.2. Struktur und Bindung der Platinmetallbronzen

### 2.2.1. Elementarzelle, Raumgruppe und Modellfindung

Die Platinmetallbronzen kristallisieren kubisch mit der Auslöschungseinheit $Pm3n\text{-}O_h^3$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Aufgrund ihrer röntgenographischen Untersuchungen an $Na_xPt_3O_4$ schlugen J. WASER und E.D. McCLANAHAN Jr. (16) ein Strukturmodell vor, bei dem in der Raumgruppe $Pm3n\text{-}O_h^3$ die Punktlagen entsprechend Tab. 1 besetzt sind.

Tab. 1: Punktlagenbesetzung der $A_xB_3O_4$-Bronzen nach (16)

| Atome | Wyckoff-positionen | Lage-symmetrie | Koordinaten |
|---|---|---|---|
| 2xA | 2a | m3 | 0,0,0 ; 1/2,1/2,1/2 |
| 6 B | 6c | $\bar{4}2m$ | 1/4,0,1/2 ; 0,1/2,1/4; 1/2,1/4,0; 3/4,0,1/2 ; 0,1/2,3/4; 1/2,3/4,0 |
| 8 O | 8e | 32 | 1/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,3/4,1/4; 3/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,1/4; 1/4,1/4,3/4. |

Tab. 2 enthält Gitterkonstanten, Ionenradien der Begleitmetalle A und interatomare Abstände der Verbindungen vom Platinmetallbronzetyp, die für diesen Strukturmodell nach röntgenographischen Untersuchungen erhalten wurden.

Tab. 2 : Gitterkonstanten, Ionenradien der Begleitmetalle (17, 18) und interatomare Abstände

| Verbindung | $a_o$(pm) | $r_A$(pm) | $r_{A-O}$(pm) | $r_{B-B}$(pm) | x | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Pt_3O_4$ | 558.5 | | 241.8 | 279.2 | | (19) |
| $Pt_3O_4$ | 559.2 | | 242.1 | 279.6 | | (20) |
| $Ni_xPt_3O_4$ | 561 | 83 | 243 | 281 | 0.25 | (21) |
| $Mg_xPt_3O_4$ | 562.1 | 86 | 243.4 | 281.1 | 0.2 | (22) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 561.9 | 88 | 243.3 | 281.0 | 0.57 | (12) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 562.5 | 88 | 24 | 28 | 0.7 | ( x) |
| $Cd_xPt_3O_4$ | 563.9 | 109 | 244.2 | 282.0 | 0.2 | (20) |
| $Cd_xPt_3O_4$ | 564.2 | 109 | 244.3 | 282.1 | 0.3 | (23) |
| $Cd_xPt_3O_4$ | 568.8 | 109 | 246.3 | 284.4 | 0.9 | (20) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 559.6 | 116 | 242.3 | 279.8 | 0.1 | (20) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 566 | 116 | 245 | 283 | ? | (24) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 568.9 | 116 | 246.3 | 284.4 | 0.9 | (25, 16) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 569.0 | 116 | 246.4 | 284.5 | | ( x) |
| $CaPt_2O_4$ | 577.9[a)] | 114 | 248.1 | 279 | 1.0 | (23) |
| | 559.9 | | | 299 | | |
| $Cd_xPd_3O_4$ | 574.2 | 109 | 248.6 | 287.1 | 1 | (22) |
| $Ca_xPd_3O_4$ | 574.6 | 114 | 248.8 | 287.3 | 1 | (26) |
| $Ca_xPd_3O_4$ | 574.7 | 114 | 248.9 | 287.4 | 1 | ( x) |
| $Na_xPd_3O_4$ | 564 | 116 | 244 | 282 | 1 | (25) |
| $Na_xPd_3O_4$ | 565.2 | 116 | 244.8 | 282.6 | | ( x) |
| $Sr_xPd_3O_4$ | 582.4 | 127 | 252.3 | 291.3 | 1 | (27, x) |

a) tetragonal verzerrt
x) diese Arbeit

Aufgrund der Auslöschungsbedingungen ist für die Platinmetallbronzen auch eine Punktlagenbesetzung in der azentrischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ möglich (Tab. 3).

Tab. 3 : Punktlagen der $A_xB_3O_4$-Bronzen in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$

| Atome | Wyckoff-positionen | Lage-symmetrie | Koordinaten |
|---|---|---|---|
| 2xA | 2a | 23 | 0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2. |
| 6 B | 6d | $\bar{4}$ | 1/4, 0, 1/2; 1/2, 1/4, 0; 0, 1/2, 1/4;<br>3/4, 0, 1/2; 1/2, 3/4, 0; 0, 1/2, 3/4. |
| 8 O | 8e | 3 | x, x, x; 1/2+ x, 1/2 + x, 1/2 + x;<br>x, $\bar{x}$, $\bar{x}$; 1/2+ x, 1/2 - x, 1/2 - x;<br>$\bar{x}$, x, $\bar{x}$; 1/2 -x , 1/2 + x, 1/2 - x;<br>$\bar{x}$, $\bar{x}$, x; 1/2 -x, 1/2 - x, 1/2 + x. |

## 2. 2. 2. Punktlagenbestimmung durch Neutronenbeugungsuntersuchungen

Durch röntgenographische Methoden kann nur die Lage der Schweratome festgelegt werden, die bei beiden obigen Modellen identisch ist. Die Atomkoordinaten der Sauerstoffatome sind dagegen wegen ihrer geringen Streuanteile nicht mit Sicherheit zu erhalten.

Demgegenüber sollte sich die Struktur durch Neutronenbeugungsuntersuchungen zweifelsfrei festlegen lassen, da hier die Relationen der atomaren Streuamplituden leichter und schwerer Atome günstiger sind.

Tab. 4 : Streuamplituden für Röntgen- und Neutronenbeugung (28)

| Atom | $f_{\sin \vartheta = 0}$ | b ($10^{-12}$ cm) |
|---|---|---|
| Li | 3 | -0.18 |
| Ca | 20 | 0.49 |
| Tl | 81 | 0.89 |
| Pd | 46 | 0.59 |
| Pt | 78 | 0.95 |
| O | 8 | 0.577 |

Neutronenbeugungsuntersuchungen an diesem Strukturtyp sind zuerst von P. WODITSCH (12) am $Li_xPt_3O_4$ durchgeführt worden. Dabei ergaben sich jedoch erhebliche Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, sowie zusätzliche Reflexe, die auf eine doppelte Gitterkonstante hinwiesen.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen wurden auch Neutronenbeugungsuntersuchungen an $Cd_xPt_3O_4$ (23) bekannt. Hier treten ebenfalls zusätzliche Reflexe im Neutronenbeugungsdiagramm auf, die nicht in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur stehen. Allerdings sind weder $Li_xPt_3O_4$ noch $Cd_xPt_3O_4$ für eine Strukturaufklärung durch Neutronenbeugungsuntersuchungen besonders geeignet, da bei beiden die nichtstöchiometrische Zusammensetzung und die anormale Dispersion, sowie die negative Kernstreulänge beim Lithium bzw. imaginäre beim Cadmium zusammen mit dem paramagnetischen Verhalten diese Verbindungen zu pathologischen Fällen machen. Bei den anderen Platinmetallbronzen ist mit teilweise ähnlichen Schwierigkeiten zu rechnen, nur bei den Erdalkalipalladiumbronzen $CaPd_3O_4$ und $SrPd_3O_4$ fallen alle diese Störfaktoren vollständig weg.
Es wurden daher Neutronenbeugungsuntersuchungen an $CaPd_3O_4$ durchgeführt.

$CaPd_3O_4$ wurde deshalb gewählt, weil hier auch zur Diskussion stand, ob es analog $CaPt_2O_4$ einen etwas abgewandelten Strukturtyp ausbildet (23). Er entspricht im Aufbauprinzip den normalen Platinmetallbronzen, die Metall - Metallketten laufen jedoch nur in zwei Raumrichtungen. Damit ist $CaPt_2O_4$ das erste Beispiel für ein 2D-Metall. Wegen des nichtstöchiometrischen Verhaltens dieser Verbindungen läßt sich diese Abwandlung des Strukturtyps nicht analytisch nachweisen, sondern macht sich zunächst nur in einer tetragonalen Aufspaltung der Gitterkonstanten bemerkbar.

Das Neutronenbeugungsdiagramm von $CaPd_3O_4$ (Abb. 1) zeigt jedoch keinerlei zusätzliche Reflexe gegenüber dem Röntgenbeugungsdiagramm, so daß nur die zwei genannten Modelle (Kap. 2. 2. 1.) zu diskutieren waren.

In der Raumgruppe Pm3n sind alle Atomlagen parameterfrei, deshalb brauchen bei der Strukturverfeinerung nur die Temperaturfaktoren berücksichtigt zu werden. Absorptionseffekte spielen bei der Neutronenbeugung keine Rolle und eine Variation des Besetzungsgrades der Calciumlagen war bei dem stöchiometrischen $CaPd_3O_4$ nicht notwendig.

In der azentrischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ besetzt der Sauerstoff die Punktlage 8e mit der Lagesymmetrie 3. Dadurch, daß dann der Sauerstoff aus der idealen Lage herausgerückt ist, wird die quadratisch - planare Koordination um das Palladium zu einem flachen Tetraeder verzerrt. Eine solche Verzerrung der Koordination ist durchaus zu erwarten für Platinmetallbronzen mit einer höheren Oxidationsstufe als (+II), da dann Orbitalsymmetrieüberlegungen (29) einen Jahn-Teller-Effekt mit Änderung der Lagesymmetrie des Platinmetall von $D_{4h}$ nach $D_{2d}$ (oder $T_d$) erwarten lassen.

Bei dem stöchiometrisch zusammengesetzten $CaPd_3O_4$ war eine solche Verzerrung jedoch nicht zu beobachten.

Eine Serie von Strukturfaktorrechnungen ergab ein deutliches Minimum des

R-Wertes $R = (\sum |I_o - I_c| / \sum I_o) \times 100$ mit 7% für den idealen Sauerstoffparameter $x = 0.25 \pm 0.01$. Damit kann angenommen werden, daß beim $CaPd_3O_4$ die zentrosymmetrische Struktur ausgebildet wird, bei der die Koordinationssphäre um das Palladium unverzerrt bleibt.

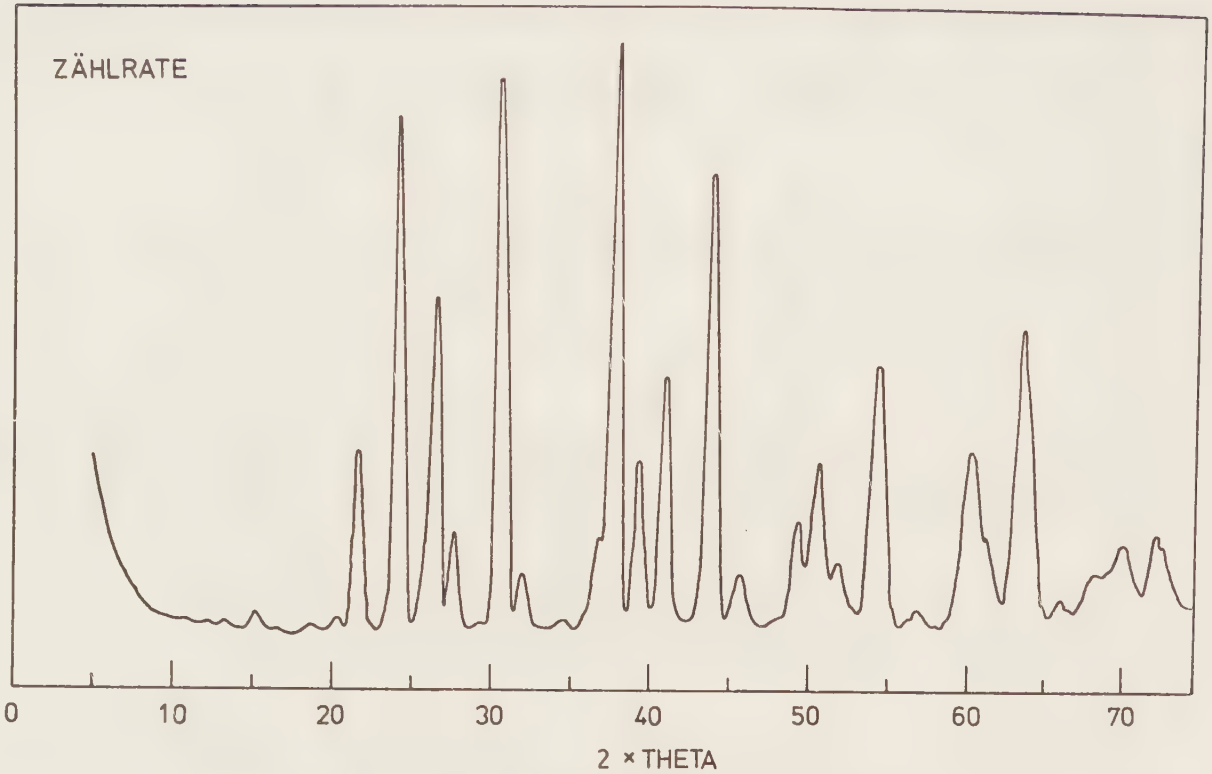



Abb. 1 : Neutronenbeugungsdiagramm des $CaPd_3O_4$

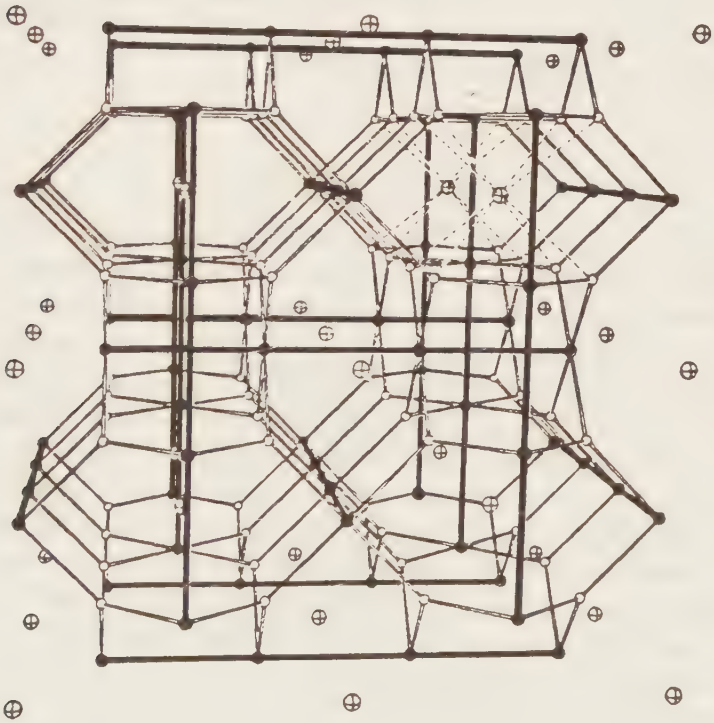
Tab. 5 : Pulverdaten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an $CaPd_3O_4$, $\lambda$ = 107 pm

| h k l | $\vartheta_o$ | $\vartheta_c$ | $I_o$ | $I_c$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 1 0 | 7.5 | 7.57 | 1.2 | 1.4 |
| 2 0 0 | 10.7 | 10.73 | 22.2 | 23.7 |
| 2 1 0 | 12.0 | 12.02 | 80.4 | 80.2 |
| 2 1 1 | 13.1 | 13.18 | 53.2 | 54.3 |
| 2 2 0 | 15.1 | 15.37 | 75.4 | 84.1 |
| 3 1 0 | 17.3 | 17.32 | 0.5 | 0.9 |
| 2 2 2 | 18.8 | 18.82 | 99.8 | 98.3 |
| 3 2 0 | 19.6 | 19.62 | 32.1 | 30.6 |
| 3 2 1 | 20.5 | 20.39 | 47.3 | 48.4 |
| 4 0 0 | 21.9 | 21.87 | 91.6 | 88.8 |
| 4 1 0 | 22.7 | 22.57 | 0.0 | - |
| 4 1 1 | 23.7 | 23.27 | 0.4 | 0.1 |
| 3 3 0 | " | " | | |
| 4 2 0 | 24.7 | 24.61 | 19.2 | 22.2 |
| 4 2 1 | 25.4 | 25.25 | 41.4 | 39.3 |
| 3 3 2 | 25.9 | 25.89 | 15.7 | 16.3 |
| 4 2 2 | 27.3 | 27.14 | 54.5 | 64.3 |
| 4 3 0 | 27.8 | 27.75 | 0.0 | - |
| 5 1 0 | 28.5 | 28.35 | 0.6 | 3.9 |
| 4 3 1 | " | " | | |
| 5 2 0 | 30.3 | 30.10 | | |
| 4 3 2 | " | " | 71.0 | 74.0 |
| 5 2 1 | 30.7 | 30.66 | | |
| 4 4 0 | 31.7 | 31.78 | 100.0 | 91.9 |
| 5 3 0 | 32.9 | 32.88 | 0.4 | 6.6 |
| 4 3 3 | " | " | | |
| 5 3 1 | - | 33.42 | 0.0 | - |
| 6 0 0 | 34.0 | 33.96 | | |
| 4 4 2 | " | " | | |
| 6 1 0 | 34.5 | 34.49 | | |
| 6 1 1 | 35.5 | 35.03 | 57.3 | 51.7 |
| 5 3 2 | " | " | | |

### 2.2.3. Strukturbeschreibung

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, zeigt dieser Verbindungstyp eine interessante dreidimensionale Kolumnarstruktur, in der ionogene, kovalente und metallische Bindungen gemeinsam auftreten. Die Platinmetalle sind dabei wie im "ß-Wolfram"-Typ angeordnet. Sie bilden in alle drei Raumrichtungen gerichtete, sich nicht kreuzende Ketten, wobei die Abstände in den

Abb. 2: Kristallstruktur der Platinmetallbronzen



Ketten mit 279.2 - 291.3 pm nur wenig größer als in den elementaren Metallen mit 274.6 pm beim Palladium und 276.9 pm beim Platin (30) sind. Die Platinmetalle sind quadratisch - planar von Sauerstoffatomen umgeben, die die Verbindung zu den benachbarten Ketten herstellen. Dadurch entstehen hexaedrische Lücken, gebildet aus acht Sauerstoffatomen, die einen Durchmesser von $(a_0\sqrt{3} - 4r_0)/2$ ( $a_0$ = Gitterkonstante ; $r_0$ = Sauerstoffradius ) haben und von den Kationen des zweiten Metalls besetzt werden.

Nach A. F. WELLS (59) ist diese Struktur das einzige Beispiel für eine Klasse, bei der ein dreidimensionales Netzwerk dadurch entsteht, daß dreifach verknüpfte Punkte (Sauerstoff) nur mit vierfach verknüpften Punkten (Platinmetalle), und umgekehrt, verbunden sind.

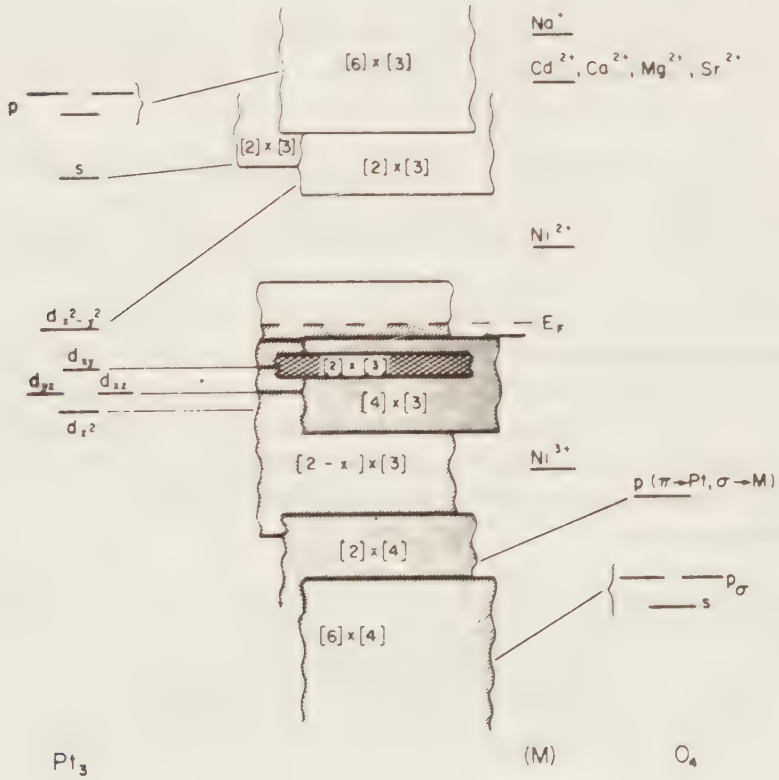
### 2.2.4. Diskussion der Bindungsverhältnisse

Da in dieser Kolumnarstruktur Platinmetallketten mit sehr kurzen Metall-Metallabständen auftreten, werden auch für diese Verbindungen Metall - Metallbindungen diskutiert. Wie in vielen ähnlich gelagerten Fällen, ist ihr Vorliegen nicht unumstritten da es nur aufgrund des physikalischen Verhaltens postuliert wird. Ihre Existenz gilt eigentlich nur als gesichert, wenn wie etwa im $[Re_2Cl_8]^{2-}$ -Ion die Metallatome ohne brückenbildende Gruppen in kurzen Abständen nebeneinander liegen. Die zuerst von L. PAULING aufgestellte Hypothese, daß kurze Metall-Metallabstände immer auf starke Metall - Metallbindungen hinweisen, ist jedoch problematisch, wenn es sich wie hier oder bei den Kolumnarstrukturen der KROGMANNschen Salze um Strukturen handelt, bei denen die Metall - Metallbindung ohne Änderung des "primären Aufbauprinzips" möglich ist. Aus dem Verknüpfungsprinzip der Platinmetallbronzestruktur resultieren bereits sehr kurze Metall-Metallabstände. Metall - Metallbindungen können sich also nur zusätzlich bilden, so daß im Einzelfall der Einfluß der

Metall - Metallbindung schwierig abzuschätzen ist.

Zur Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Platinmetallbronzen wurde von J. B. GOODENOUGH (20) versuchsweise ein qualitatives Einelektronen-Energiebandschema vorgeschlagen (Abb. 3), das auf den Vorstellungen von H. KROGMANN basiert. Danach bilden die Sauerstoffatome $sp^2$-Hybridorbitale, die mit den $dsp^2$-Hybridorbitalen der quadratisch koordinierten Platinmetalle überlappen und $\sigma$-Bindungen eingehen. Das $p_z$-Orbital des Sauerstoffs, das nicht in die Hybridisierung einbezogen wird,

Abb. 3: Einelektronen-MO-Schema für die Platinmetallbronzen



liegt in Richtung der hexaedrischen Lücken und ist $\sigma$ -bindend gegenüber den dort liegenden Metallkationen, nichtbindend gegenüber den Platinmetallen. Wegen der geringen Atomabstände in den Ketten ist eine Wechselwirkung zwischen den $n\,d_{z^2}$- und den $(n+1)\,p_z$ - Orbitalen benachbarter Platinmetallatome möglich. Dadurch entstehen delokalisierte Molekülorbitale, die ein Energieband bilden, dessen Energien zur Hälfte oberhalb und zur Hälfte unterhalb des Energieniveaus der ungestörten Atomorbitale liegen.

Die Bandbreite ist dabei dem Überlappungsgrad proportional und daher umgekehrt proportional zu den interatomaren Abständen, je kürzer der Abstand umso breiter das Band. Die übrigen d-, s- und p-Orbitale werden durch benachbarte Atome in der z- Achse ebenfalls in gewissem Maße gestört; aus Symmetriegründen können sie jedoch weniger gut überlappen und Bänder bilden. Diese Orbitale bleiben daher stärker lokalisiert.

Für Ionen mit $d^8$-Konfiguration ist das $d_{z^2}$- Band vollbesetzt, so daß kein bindender Effekt zu erwarten ist. Zwar erniedrigt die Konfigurationswechselwirkung mit dem $p_z$-Niveau die mittlere Energie des $d_{z^2}$-Bandes, dieser Effekt ist aber nur gering. Dagegen werden durch Oxidation des Zentralatoms Elektronen aus dem oberen, antibindenden Teil des $d_{z^2}$-Bandes entfernt und damit die Bindung verstärkt. Bei den Platinmetallbronzen bedeutet dies, daß das oberste besetzte Band dann teilweise gefüllt ist, wenn das begleitende Metall in den hexaedrischen Lücken weniger als zwei positive Ladungen pro Formeleinheit mitbringt, etwa durch eine statistische Besetzung der entsprechenden Punktlagen oder durch eine Oxidationsstufe $< 2$.

Für alle Platinbronzen, außer vielleicht bei $CdPt_3O_4$, ist die Oxidationsstufe am Platin auf diese Art und Weise erhöht. Bei den Erdalkali-Palladiumbronzen $CaPd_3O_4$ und $SrPd_3O_4$ dagegen ist auch die antibindende Hälfte des $d_{z^2}$- Bandes besetzt. Da bei den Palladiumbronzen jedoch die 4d-Elektronen beteiligt sind, die eine kleinere Radialverteilung

als die 5d-Elektronen des Platins haben, kann diese antibindende Wechselwirkung die Ausbildung der Struktur nicht behindern.

Eine weitere Möglichkeit, ein nur teilweise gefülltes HOMO zu erhalten, wurde bei der Calcium-Platinbronze beobachtet. Hier scheint die Besetzung der antibindenden Zustände so starke Abstoßungskräfte hervorzurufen, daß nicht der normale Strukturtyp ausgebildet wird, sondern $CaPt_2O_4$, eine Abwandlung des Platinmetallbronzetyps, bei der die Pt - Pt -Ketten nur in zwei Raumrichtungen ausgebildet werden. Durch die $d^7$-Konfiguration bleiben die antibindenden Zustände dann unbesetzt. Die Existenz von $CdPt_3O_4$ zeigt jedoch, daß diese Argumentation aufgrund der elektronischen Struktur nicht allein ausschlaggebend sein kann und daß andere thermodynamische Effekte ebenso in Betracht gezogen werden müssen.

## 2.3. Präparative Untersuchungen zur Lenkung der Oxidationsstufe in Alkali-Platinbronzen

### 2.3.1. Problemstellung

Ziel dieser präparativen Arbeit war es, verschiedene Phasen einer Platinbronze unter Variation des Alkaligehaltes, der sekundär die Oxidationsstufe am Platin beeinflußt, herzustellen. Für solche Phasen, die sich in der Besetzung des $d_{z^2}$-Bandes unterscheiden, sagt die Bindungstheorie der anisotropen Metalle erhebliche Unterschiede in den Bindungslängen und dem physikalischen Verhalten voraus. Dieser Zusammenhang konnte aber bisher noch nicht systematisch untersucht werden, da bei den in dieser Hinsicht besonders intensiv experimentell untersuchten KROGMANNschen Verbindungen (vgl. 50) stets zwar nichtdaltonoide, aber trotzdem wohldefinierte Verbindungen ohne erkennbare Phasenbreite auftreten.

Für die Platinmetallbronzen war die Frage der Phasenbreite noch unge-

klärt. Für $Na_xPt_3O_4$ wird zwar der Natriumgehalt in der Literatur zum Teil als variabel angegeben (16, 20), von anderen Autoren wird dies jedoch wieder ausgeschlossen (26). Gerade beim $Na_xPt_3O_4$ ergeben sich jedoch für die quantitative Analyse des Natriums besondere Schwierigkeiten.

Bei unseren Untersuchungen sollte daher der Einbau von Lithium in das $Pt_3O_4$-Grundgerüst unter definierten reproduzierbaren Bedingungen studiert werden. Lithiumplatinat schien uns für diese Untersuchungen besonders geeignet, da Lithium ohne Schwierigkeiten quantitativ zu bestimmen ist, und außerdem durch seine geringe Ionengröße den Platin - Platinabstand nur indirekt über die Oxidationsstufe des Platins, und nicht durch direkte Aufweitung des Gitters beeinflussen kann.

Für solche Untersuchungen sind die Palladate weniger geeignet, da für sie infolge der geringeren Stabilität des Palladiums (IV) allgemein eine engere Phasenbreite als für die Platinate erwartet werden kann (31).

An den gebildeten Phasen sollten dann Bindungslängen, Leitfähigkeiten und die Bindungsenergien der 5d-Elektronen bestimmt werden.

### 2.3.2. Darstellung von $Li_xPt_3O_4$ unter Variation des Parameters x (32)

$Li_xPt_3O_4$ wurde immer ausgehend von LiCl und praktisch alkalifreiem $PtO_2$ in einer Schmelzflußreaktion im geschlossenen System hergestellt. Zur Darstellung von $Li_xPt_3O_4$-Phasen mit unterschiedlichem Lithiumgehalt boten sich verschiedene Wege an:

a) Umsetzungen unter Änderung des molaren Verhältnisses der Ausgangsstoffe $LiCl/PtO_2$,
b) eine Verlängerung der Reaktionsdauer sollte den Einbau von weiterem Lithium in das $Pt_3O_4$-Grundgerüst fördern,
c) theoretische Überlegungen über den Konzentrationsbereich

nichtstöchiometrischer Phasen (31) ergeben, daß der Bereich mit steigender Temperatur größer werden muß.

d) Untersuchungen in Abhängigkeit vom Druck konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Zu a) Zunächst wurde in einer Versuchsreihe das molare Verhältnis $LiCl/PtO_2$ von 75:1 bis 1:7 variiert, bei einer gleichbleibenden Reaktionstemperatur von 400°C und Reaktionszeiten von etwa 24 Stdn. Dabei ergab sich, daß das eingesetzte $PtO_2$ nur dann vollständig umgesetzt wird, wenn der Lithiumgehalt der Schmelze nicht unter das molare Verhältnis 1:2 sinkt.

Da die Möglichkeit bestand, daß dies Ergebnis daher rührt, daß bei zu niedrigem Lithiumchloridanteil keine homogene Schmelze gebildet werden kann, wurde in einer zweiten Versuchsreihe statt reinem LiCl ein mengenmäßig stets gleiches Gemisch aus KCl und LiCl unter Variation des LiCl-Anteils eingesetzt. Dies war möglich, da im Gegensatz zu den Untersuchungen von D. BERGNER und R. KOHLHAAS (39) (vgl. Kap. 2.3.) niemals die Bildung von $K_xPt_3O_4$ beobachtet wurde. Aber auch unter diesen Reaktionsbedingungen ergab sich eine untere Grenze für den Lithiumgehalt der Mischung von 1:2 bezogen auf $PtO_2$. Lag er niedriger, wurde wiederum ein Teil des $PtO_2$ nicht umgesetzt.

Zu b) In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Reaktionsdauer von 12 Stunden bis zu einem Monat variiert. Dabei ergab sich, daß die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung stark von der Reaktionstemperatur abhängig ist, daß es aber keinen Einfluß auf den weiteren Einbau von Lithium hat, wenn bereits vollständig umgesetztes $Li_xPt_3O_4$ über längere Zeit in einer lithiumhaltigen Schmelze gehalten wird.

Zu c) Weiterhin wurde auch die Reaktionstemperatur zwischen 350°C und 650°C variiert. 350°C war die untere Grenze für eine vollständige Umsetzung der in dieser Reihe eingesetzten Reaktionsgemische von $LiCl/PtO_2$ im Verhältnis 5:1. Bei 650°C zersetzt sich $PtO_2$ sofort

vollständig zu den Elementen. Weiterhin wurden einige Proben von $Li_xPt_3O_4$ im Bereich zwischen 650°C und 750°C, dem Zersetzungspunkt von $Li_xPt_3O_4$, in einer LiCl-Schmelze gesintert.

### 2.3.3. Röntgenographische Untersuchungen an $Li_xPt_3O_4$-Phasen

Die oben aufgeführten Versuchsreihen wurden röntgenographisch mit Hilfe von Guinieraufnahmen überwacht. Da, wie bereits erläutert, der Lithiumgehalt in den $Li_xPt_3O_4$-Phasen indirekt den Platin-Platinabstand beeinflußt, der der halben Gitterkonstante entspricht, sollte die leicht zugängliche und sehr exakt meßbare Gitterkonstante eine halbquantitative Abschätzung des Lithiumgehaltes über die VEGARDsche Gerade erlauben.

Für die erste Versuchsreihe unter Variation des molaren $LiCl/PtO_2$-Verhältnisses ergab sich, daß keine signifikanten Änderungen in den Gitterkonstanten auftreten. Die Gitterkonstanten für die so hergestellten Phasen lagen bei 563.5 ± 0.4 pm.

Auch bei den Umsetzungen von $LiCl/KCl/PtO_2$-Gemischen trat keine systematische Änderung der Gitterkonstanten auf. Doch lag sie mit einem Wert von 562.0 ± 0.2 pm deutlich niedriger als in der vorhergehenden Versuchsreihe.

Unter diesen experimentellen Bedingungen schien also weniger Lithium in das Grundgerüst eingebaut zu werden. Dies ist plausibel, da hier das Lithium in weniger großer Konzentration im Reaktionsgemisch vorhanden ist.

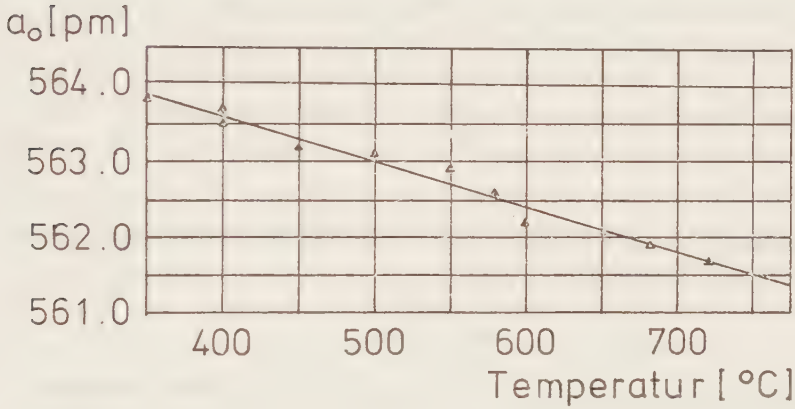
Die Zeitdauer des Erhitzens zeigte keinen erkennbaren Einfluß auf die Gitterkonstante. Es wurden Werte um 563.0 ± 0.2 pm gefunden.

Dagegen wurde bei den Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Darstellung von $Li_xPt_3O_4$ festgestellt, daß die Gitterkonstante der Reaktionstemperatur reziprok proportional ist,

$$a_o = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

bei konstantem $LiCl/PtO_2$-Verhältnis im Reaktionsgemisch.

Abb. 4: Gitterkonstante $a_o$ in $Li_xPt_3O_4$ als Funktion der Temperatur




Ein kurzer Hinweis, daß auch bei der Darstellung von $Cd_xPt_3O_4$ eine reziproke Abhängigkeit des Cadmiumgehaltes von der Temperatur vorzuliegen scheint, findet sich bei D. CAHEN, J.A. IBERS und J.B. WAGNER, Jr. (20). Diese Versuchsergebnisse bestätigten sich scheinbar beim $Li_xPt_3O_4$, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß entsprechend der VEGARDschen Regel die Gitterkonstante mit steigendem Lithiumgehalt zunimmt. Unsere analytischen Ergebnisse zeigten jedoch, daß dies nicht zutrifft.

### 2.3.4. Quantitative Analysen der $Li_xPt_3O_4$ - Phasen

Zur Analyse des Lithiumgehaltes im $Li_xPt_3O_4$ mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie wurden Proben ausgewählt, deren Gitterkonstantenwerte über den gesamten gefundenen Bereich von 561.7 bis 563.8 pm verteilt lagen und daher eine optimale Variation des Lithiumgehaltes erwarten ließen. Die Analysen ergaben jedoch, daß der Lithiumgehalt nur innerhalb sehr enger Grenzen variierbar ist. Die Grenzwerte liegen bei $x = 0.63$ und $x = 0.72$. Dies entspricht wohl der Fehlergrenze der durch die extreme Schwerlöslichkeit des $Li_xPt_3O_4$ in allen Lösungsmitteln umständliche Analyse. Bei den meisten Proben lag $x$ im Bereich von 0.69 bis 0.72.

Der Sauerstoffgehalt von $Li_xPt_3O_4$ wurde durch thermische Zersetzung im Wasserstoffstrom bestimmt (34):

$$Li_xPt_3O_4 \longrightarrow LiPt_2, LiPt_7 + O_2 \quad .$$

Dabei wurde festgestellt, daß das Verhältnis Platin : Sauerstoff niemals dem theoretisch zu fordernden Wert von 1 : 1.33 entspricht, sondern stets deutlich darunter bei etwa 1 : 1.28 liegt. Dies Ergebnis läßt sich auf zwei verschiedene Arten interpretieren, als Platinüberschuß oder Sauerstoffunterschuß, so daß das analytische Ergebnis die beiden Summenformeln $Li_{0.7}Pt_3O_{3.84}$ oder $Li_{0.7}Pt_{3.12}O_4$ möglich macht. Informationen darüber, ob die Änderung der Zusammensetzung durch Fehlstellen im Sauerstoffuntergitter oder durch Besetzung von Zwischengitterplätzen durch Platin erfolgt, kann eine genaue Dichtebestimmung liefern. Die theoretischen Werte für die beiden obigen Zusammensetzungen liegen bei 12.29 g $cm^{-3}$ und 12.75 g $cm^{-3}$. Bei der pyknometrischen Dichtebestimmung an drei verschiedenen Proben wurden Werte von 12.0, 12.0 und 12.3 g $cm^{-3}$ gefunden. Dies Ergebnis macht einen Sauerstoffunterschuß, also die Zusammensetzung $Li_{0.7}Pt_3O_{3.84}$ wahrscheinlich, obwohl die pyknometrischen Dichtebestimmungen bei diesen spezifisch schweren Substanzen erfahrungsgemäß mit relativ großen Fehlergrenzen behaftet sind.

### 2.3.5. Diskussion der Ergebnisse

Die quantitative Analyse von $Li_xPt_3O_4$-Phasen zeigt, daß hier eine nichtstöchiometrische Verbindung mit einem sehr schmalen Homogenitätsbereich entsprechend $x = 0.7 \pm 0.05$ vorliegt.

Überraschend ist dann, daß die Gitterkonstante deutlich eine Funktion der Reaktionstemperatur ist, ohne daß sich gleichzeitig eine entsprechende Tendenz im Lithiumgehalt der verschiedenen Phasen nachweisen läßt.

Zur Erklärung dieses Ergebnisses seien im folgenden drei Modelle diskutiert:

a) Es besteht die Möglichkeit, daß nur eine bestimmte Menge Lithium in das $Pt_3O_4$-Grundgerüst eingebaut wird, weil gleichzeitig andere Kationen, die sich der Analyse entziehen, in die hexaedrischen Lücken eingebaut werden. Hierfür kommt in erster Linie Wasserstoff in Frage. Das Reaktionsgemisch enthält zwar auch Kaliumionen, u.U. auch Ammoniumionen aus der Darstellung von $PtO_2$, aufgrund sorgfältiger Analysen kann deren Anwesenheit in $Li_xPt_3O_4$ jedoch ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 2.3.). Dagegen wurde durch Breitband-NMR-Untersuchungen von D. CAHEN, J.A. IBERS und J.B. WAGNER Jr. (20) in einer Probe von $Na_xPt_3O_4$ Wasserstoff gefunden.

Wenn mit steigender Temperatur die Dotierung mit Wasserstoff zurückgeht, läßt die Theorie der metallischen Bindung in anisotropen Metallen eine Schrumpfung der Gitterkonstanten erwarten.

b) Eine weitere mögliche Erklärung steht im Zusammenhang mit der bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gefunden, sehr geringen Kristallitgröße des $Li_xPt_3O_4$. Bei einigen, bei etwa 550°C hergestellten Proben von $Li_xPt_3O_4$ lag sie unter dem Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops (Vergrößerung 20 000 : 1), selbst wenn sie einen Monat gesintert worden waren. Bei 650°C hergestellte Proben

bilden dagegen wohlausgebildete Würfel von etwa $0.5 \cdot 10^6$ pm. Obwohl sich durch die Kristallitgröße die Lage der Beugungsmaxima nicht ändern sollte, findet man doch allgemein, daß sich die Größe der Elementarzelle von sehr kleinen Kristalliten etwas von der unterscheidet, die man für größere Partikel findet, wobei je nach Art der Verbindung sowohl positive als auch negative Abweichungen vorkommen. Die Ursache liegt in einer Änderung der Bindungskräfte, wenn die Mikrokristallite nur etwa $10^2$ Atome in jeder Raumrichtung enthalten (49).

c) Die wahrscheinlichste Erklärung scheint uns jedoch die zu sein, daß mit steigender Reaktionstemperatur mehr Sauerstoff in das Gitter eingebaut wird, wodurch wiederum infolge der erhöhten Oxidationsstufe des Platins die Gitterkonstante kleiner werden sollte. Unseren eigenen Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des $Li_xPt_3O_4$ entsprechen die Untersuchungen von A. M. SUKHOTIN et al. (24) am $Na_xPt_3O_4$, bei denen ebenfalls ein Sauerstoffunterschuß gefunden wurde. Systematische Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur, Sauerstoffgehalt und Gitterkonstante des $Li_xPt_3O_4$ stehen aber noch aus.

Überraschend war auch der kleine Homogenitätsbereich des $Li_xPt_3O_4$. Zwar haben nichtstöchiometrische Oxide gewöhnlich eine geringere Phasenbreite als andere Verbindungen mit stärker polarisierbaren Anionen, aber wenn eine metallische Bindung ausgebildet wird, findet man stets eine große Phasenbreite mit kontinuierlich variierbaren Oxidationsstufen und Metall - Metallabständen. Andererseits findet man auch bei den KROGMANNschen Verbindungen eine geringe Phasenbreite, wobei auffällig ist, daß dabei jeweils eine Oxidationsstufe von etwa 2.3 am Platin ausgebildet wird. Eine Erklärung dieses Phänomens ist nicht einfach, falls jedoch eine Beziehung zwischen den KROGMANNschen Verbindungen und $Li_xPt_3O_4$ nicht rein zufällig ist, dann bedeutet dies, daß für diese anisotropen Metalle mit $d^{7.7}$-Konfiguration ein Energieminimum existiert, unabhängig von der Madelungenergie und der Stärke der Liganden. Die Metall - Metallbindung

selbst spielt sicher auch keine große Rolle bei der Stabilisierung dieser Strukturen, da in beiden Fällen stabile, vergleichbare Verbindungen existieren, die keine Metall - Metallbindung enthalten. Es sei daher zur Diskussion gestellt, daß dies Energieminimum bei der Oxidationsstufe (+2.3) durch ein Minimum der kovalenten Bindungsenergie verursacht wird. Da bei den anisotropen Metallen der Zwang zu ganzzahligen Oxidationsstufen wegfällt, ergeben sich durch die niedrigere Besetzung der antibindenden Zustände, die Verengung der Bandbreite des Leitungsbandes und vor allem durch die Erhöhung der Elektronenbindungsenergien aufgrund der erhöhten effektiven Kernladungszahl tiefgreifende Veränderungen in dem Vielelektronensystem dieser Verbindungen. Diese lassen sich jedoch an einem Einelektronen - MO- Schema nicht überblicken und ihre Abschätzung übersteigt den Rahmen dieser Arbeit.

## 2.4. Präparative Untersuchungen zur indirekten Beeinflussung des Metall - Metallabstandes über den Einbau großer Kationen

Eine weitere Möglichkeit, den Einfluß der Metall - Metallbindung auf Struktur und Eigenschaften der Platinmetallbronzen abzuschätzen, ist die, zu prüfen, welche Wirkung eine indirekte Aufweitung des Metall - Metallabstandes hat.

Hierfür bietet sich zunächst eine Aufweitung des Gitters durch den Einbau größerer Kationen A in die hexaedrischen Lücken des $B_3O_4$-Grundgerüstes an, da bei äquidistanten Metall - Metallketten der interatomare Abstand in den Ketten $r_{B-B}$ durch $r_{B-B} = 2\,r_{A-O}/\sqrt{3}$ gegeben ist.

Bei allen bisher bekannten Platinmetallbronzen liegt der Durchmesser der hexaedrischen Lücke zwischen 117.8 pm bei $Pt_3O_4$ und 128.2 pm bei $SrPd_3O_4$. Um einen möglichst großen Effekt zu erreichen, wurde versucht, $K_xPt_3O_4$ herzustellen, da für den Ionenradius von Kalium mit 152 pm (17) ein Metall - Metallabstand von 319 pm resultiert, bei dem

dann keine direkte Metall - Metallwechselwirkung mehr möglich sein sollte. Hier müßte sich zeigen, ob eine Metall - Metallwechselwirkung auch über das Platin - Sauerstoffuntergitter analog der bei den Wolframbronzen stattfinden kann, die aufgrund der Struktur ebenfalls möglich ist, bisher aber noch nie diskutiert wurde.

Nun sind ternäre Palladium- und Platinoxide gewöhnlich schwierig zu präparieren, obwohl neuere thermodynamische Daten für die binären Oxide $\Delta G_f^0$ = - 40, -75 und -88 kcal/Mol für 2PdO (35), $PtO_2$ (36) und 1/2 $Pt_3O_4$ (37) diesen eine höhere Stabilität zuschreiben, als man früher annahm. Da reine Festkörperreaktionen nur dann in realisierbaren Zeiten ablaufen, wenn die Diffusionskonstanten D auf mindestens $10^{-12}$ $cm^2 s^{-1}$ angestiegen sind, muß bei der Reaktion von Oxiden zur Erzielung brauchbarer Umsätze nach den Regeln von TAMMAN das Reaktionsgemisch mindestens so hoch erhitzt werden, daß einer der Partner zwei Drittel seiner absoluten Schmelztemperatur erreicht. Diese Bedingung macht bei der geringen thermischen Stabilität des Palladiumoxids (Zersetzungstemperatur 800°C) und besonders des Platinoxids (Zersetzungstemperatur 650°C) stets Schwierigkeiten. Da zudem $K_xPt_3O_4$ unter Umständen nur einen geringen Stabilitätsbereich hat, mußte versucht werden, ein möglichst enges Raster über die hypothetischen Darstellungsbedingungen von $K_xPt_3O_4$ zu legen.

a) Zunächst wurde probiert, $K_xPt_3O_4$ analog zu den Darstellungsbedingungen für andere Platinbronzen aus Kaliumsalzen und Platinoxid bei Normaldruck zu synthetisieren. Dabei wurde im Sauerstoffstrom gearbeitet, um der Zersetzung des Platinoxids entgegenzuwirken, und es wurden folgende Kaliumsalze, bzw. -salzgemische jeweils im Überschuß eingesetzt: KOH, $K_2CO_3$, $KNO_3$, $K_2CO_3/KNO_3$. Da orientierende Vorversuche zur optimalen Darstellungsmethode für $Li_xPt_3O_4$ und $Na_xPt_3O_4$ eine Mineralisatorwirkung des Jodids ergab, wurden auch Gemenge von $K_2CO_3$ bzw. $KNO_3$ mit 1/10-molaren Mengen KJ, bezogen auf das eingesetzte Platinoxid, verwendet. Jedes der genannten Reaktionsgemische wurde gut ver-

mahlen in Schritten von 50°C von 350°C auf 550°C erhitzt und jeweils 24 Stunden bei der entsprechenden Temperatur gehalten. Das Ergebnis jedes Temperaturschrittes wurde mit Hilfe von Guinieraufnahmen verfolgt.

b) Höhere Sauerstoffdrucke lassen sich in geschlossenen Systemen erzeugen, daher wurden $KNO_3$-$K_2CO_3$/$PtO_2$-Gemische in Quarzampullen im Bombenrohr auf 550-650°C erhitzt.

c) Als nächstes wurde versucht, das gute Lösungsvermögen von Fluorid- und Wolframatschmelzen für Oxide (38) auszunutzen. Es wurden $KNO_3$/$PtO_2$-Gemische in PbO/$PbF_2$ - und KOH/$WO_3$ - Schmelzflüssen eingesetzt.

d) Außerdem wurde probiert, einen Austausch von Kationen im $Pt_3O_4$-Grundgerüst durch Diffusion zu erreichen, indem $Li_xPt_3O_4$ einen Monat in einer $KNO_3$- Schmelze gehalten wurde.

Unter den angegebenen Bedingungen wurde niemals die Bildung von $K_xPt_3O_4$ beobachtet.

Parallel zu den Versuchen zur Synthese von $K_xPt_3O_4$ wurden auch Umsetzungen mit Cäsium- und Rubidiumsalzen durchgeführt. Sie erbrachten ebenfalls keinerlei Hinweise auf die Bildung von ternären Oxiden, weder vom Platinmetallbronzetyp noch irgendeines anderen.

Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Widerspruch zu den Ergebnissen von D. BERGNER und R. KOHLHAAS (33), obwohl sie von anderen (12, 20, 39) bestätigt werden. Die angegebenen experimentellen Bedingungen und die gefundenen Gitterkonstanten dieser Autoren lassen jedoch vermuten, daß es sich bei den "neuen Verbindungen", für die keine Analysenergebnisse berichtet werden, um $Na_xPt_3O_4$ handelt.

## 2.5. Präparative Untersuchungen zur indirekten Beeinflussung des Metall - Metallabstandes über große Anionen

Eine andere Möglichkeit, den Metall - Metallabstand auf indirektem Wege zu beeinflussen, ist die, die Größe des Anions zu verändern, da durch die spezielle Verknüpfung in diesem Strukturtyp der Metall - Metallabstand $r_{B-B}$ auch durch den Platinmetall- Anionabstand $r_{B-X}$, $r_{B-B} = \sqrt{2} \cdot r_{B-X}$, definiert ist.

Es boten sich daher Untersuchungen an den Platinmetallsulfiden an. Bei den sulfidischen Platinmetallbronzen ist ein Palladium - Palladiumabstand von 351 pm bzw. ein Platin - Platinabstand von 345 pm zu erwarten ( $r_{Pd(+II)} = 78$ pm, $r_{Pt(+II)} = 74$ pm , $r_{S(-II)} = 170$ pm (17, 18)), so daß ebenfalls keine direkte Metall - Metallwechselwirkung möglich ist.

Ternäre Platinmetallsulfide sind im allgemeinen leichter darzustellen als die entsprechenden Oxide. Während zur Darstellung vieler Oxide spezielle Temperatur- und Druckbedingungen notwendig sind, reagieren die Platinmetalle höchst bereitwillig mit Schwefel, Selen und Tellur. Dennoch erwies es sich bei Versuchen im System Alkalimetalle - Platinmetalle - Schwefel schnell, daß hier keine $AB_3S_4$- Verbindungen des gesuchten Typs zu erwarten sind, da die geringe Elektronenaffinität des Schwefels offensichtlich ungeeignet ist, die partiell oxidierten Platinmetalle zu stabilisieren. Auch Versuche mit den schweren Erdalkalimetallen,bei denen, wie bei den Erdalkali - Palladiumoxiden, die normale Oxidationsstufe (+II) am Platinmetall auftritt, blieben erfolglos.

Bei diesen Darstellungsversuchen wurde jeweils $Pd(NH_3)_2Cl_2$ bzw. $PtO_2$ mit dem entsprechenden Carbonat in stöchiometrischen Mengen und elementarem Schwefel in 6 - 8 fachen Überschuß verrieben und in Quarzampullen 24 Stunden auf 800°C erhitzt.

Auf dieselbe Art und Weise wurde versucht, Thalliumthiopalladat herzu-

stellen. Weiterhin wurde versucht, mit einer Transportreaktion zwischen $Tl_2S$, PdS und $J_2$ im molaren Verhältnis 1 : 3 : 0.1 eine Verbindungsbildung zu erreichen. Als weitere Methode bot sich an, die Legierung $TlPd_3$ mit einem Überschuß an Schwefel in Quarzampullen bei 750°C umzusetzen, da diese Legierung in Sauerstoffatmosphäre bei 650°C leicht zu $TlPd_3O_4$ reagiert.

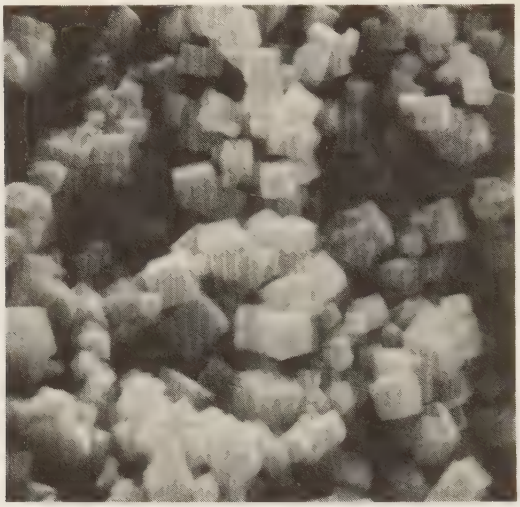
Es wurden jedoch keine sulfidischen Phasen vom Platinmetallbronzetyp gefunden, sondern nur die bekannten $A_2B_3S_4$- Verbindungen (40-43) mit einer völlig anderen, zweidimensional verknüpften Struktur.

Das war überraschend. Zwar bestehen gewöhnlich erhebliche Unterschiede zwischen den vorzugsweise gebildeten Strukturtypen der Oxide und Sulfide, da durch die größere Polarisierbarkeit des Schwefels die Metall - Schwefelbindung einen wesentlich kovalenteren Charakter als die Metall - Sauerstoffbindung hat, aber gerade bei den Platinmetallen besitzen bemerkenswerterweise nicht nur die binären Verbindungen PdO und PtS, sondern auch die ternären Verbindungen $K_2PdO_2$ und $K_2PtS_2$ (44, 45) den gleichen Strukturaufbau.

## 2.6. Habitus der Platinmetallbronzen

Zwischen Habitus und Struktur kristalliner Verbindungen bestehen bestimmte Relationen. Da bei diesen Untersuchungen an Platinmetallbronzen bei niedrigen Drucken keine Einkristalle erhalten wurden, sondern nur mikrokristalline Pulver untersucht werden konnten, wurde zur Untersuchung des Habitus das Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie angewendet. Abb. 5 zeigt Mikrokristallite von $Li_xPt_3O_4$, die bei einer Reaktionstemperatur von 650°C und einer Reaktionszeit von 48 Stunden hergestellt wurden. Für $Li_xPt_3O_4$, das bei niedrigeren Temperaturen hergestellt worden war, lag die Kristallitgröße auch nach längerem Sintern unter der Auflösung des Rasterelektronenmikroskops.

Abb. 5 : Mikrokristallite von $Li_xPt_3O_4$ , Vergrößerung 5 000 : 1



$Li_xPt_3O_4$ zeigt einen würfelförmigen Habitus. Dies ist charakteristisch für alle kubisch-primitiven Gitter, da hier die sechs ( 1 0 0 )-Flächen die Flächen höchster Besetzungsdichte und damit nach dem Gesetz von BRAVAIS auch die morphologisch wichtigsten sind.

## 2.7. Elektrische Leitfähigkeiten der Platinmetallbronzen

Die den Strukturen der "anisotropen Metalle" eigentümlichen Metall - Metallketten mit Delokalisierung der Elektronen in Richtung der Ketten und Lokalisierung senkrecht dazu, ergeben ungewöhnliche elektrische Eigenschaften und machen sie zu Prototypen für das Studium der metallischen Bindung.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der "eindimensionalen Metalle", d.h. der KROGMANNschen Verbindungen sind bereits intensiv untersucht worden (50), in Tab. 6 sind unsere Ergebnisse der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit nach der Vierspitzenmethode nach VAN DER PAUW (46) und einige Literaturwerte für die "zwei- und dreidimensionalen Metalle", d.h. der Platinmetallbronzen, zusammengefaßt.

Tab. 6 : Spezifische Widerstände der Platinmetallbronzen

| Verbindung | $r_{B-B}$(pm) | Präparation | ($\Omega \cdot$cm) | Typ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_xPt_3O_4$ | 280.5 | Einkristall | $3 \times 10^{-4}$ | metall. | (21) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 280.9 | Tablette | $12.5 \times 10^{-3}$ | | ( x ) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 281.0 | Tablette | $11.7 \times 10^{-3}$ | | ( x ) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 281.0 | Tablette | $9.6 \times 10^{-3}$ | | ( x ) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 281.1 | Tablette | $9.9 \times 10^{-3}$ | | ( x ) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 281.1 | Tablette | $12.1 \times 10^{-3}$ | | ( x ) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 281.5 | Tablette | $10.1 \times 10^{-3}$ | | ( x ) |
| $Li_xPt_3O_4$ | 281.6 | Tablette | $9.5 \times 10^{-3}$ | | ( x ) |
| $Cd_xPt_3O_4$ | 282.0 | Tablette | $10^{-2}$ | metall. | (20) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 284.0 | Pulver | $10^{+4}$ | ion. | (16) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 279.8 | Tablette | $3 \times 10^{-2}$ | metall. | (20) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 283.0 | Einkristall | $6 \times 10^{-4}$ | metall. | (47) |
| $Na_xPt_3O_4$ | 284.5 | Tablette | $2.2 \times 10^{-2}$ | | ( x ) |
| $CaPt_2O_4$ | 279.0 | Tablette | $6 \times 10^{-2}$ | metall. | (20) |
| $CaPd_3O_4$ | 287.1 | Tablette | 0.3 | | ( x ) |
| $CaPd_3O_4$ | 287.4 | Tablette | 0.2 | halbleit. | (26) |
| $SrPd_3O_4$ | 291.2 | Tablette | 0.3 | | ( x ) |

( x ) diese Arbeit

Die gefundenen Werte für die spezifischen Widerstände der Platinmetallbronzen entsprechen zunächst den nach der Bindungstheorie der "anisotropen Metalle" erwarteten. Sie ergaben für die Bronzen mit erhöhter Oxidationsstufe, also nur teilweise gefülltem Leitungsband, eine Leitfähigkeit, die in der Größenordnung der der metallischen Leiter liegt. Für die daltonoiden Palladiumbronzen mit vollständig besetztem Leitungsband lag sie deutlich darunter.

Bei unseren Untersuchungen am $Li_xPt_3O_4$ ließ sich jedoch nicht die für eine direkte Metall - Metallwechselwirkung anzunehmende, starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Platin - Platinabstand feststellen.

Ebenso widerspricht der gefundene negative Temperaturkoeffizient (20) der Theorie einer metallischen Bindung in den Platinmetallbronzen, und auch in den KROGMANNschen Verbindungen, die das gleiche elektrische Verhalten zeigen, das einmal auf metallische Eigenschaften, zum anderen auf Halbleitereigenschaften hindeutet.

Dieses Verhalten läßt sich am besten interpretieren, wenn man berücksichtigt, daß eine Anordnung von Ladungsträgern in einem quasi - eindimensionalen Band sehr empfindlich gegen Störungen der Periodizität der Kettenstruktur ist. Solche Störungen können durch Kristalldefekte, z. B. durch eine inhomogene Besetzung der hexaedrischen Gitterplätze verursacht werden.

Zu den eigentlichen Kristalldefekten kommen bei den Platinmetallbronzen noch die geringe Größe der Mikrokristallite, so daß die Ladungsträger auf Kettensegmente mit geringer Durchschnittslänge lokalisiert sind, wobei dann die elektrostatische Aktivierungsenergie, die notwendig ist, um ein Leitungselektron von einem Kettensegment zum nächsten zu transportieren, eine entscheidende Rolle spielt.

## 2.8. Photoelektronenspektren der Platinmetallbronzen

Für die Theorie der "anisotropen Metalle" sprechen auch die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an Platinmetallbronzen.

Für anisotrope Metalle erwartet man eine endliche Elektronendichte am Ferminiveau, während bei den Halbleitern eine Anzahl separater Zustände, auch bis hinauf zur Fermikante, auftritt. Bei Isolatoren findet man dagegen praktisch keine Elektronendichte in der Nähe der Fermikante. Demgemäß war die Breite der Lücke der Energiezustände zwischen der Fermigrenze und 50 % Intensität des Valenzbandes beim $Li_xPt_3O_4$, $Na_xPd_3O_4$ und $CaPd_3O_4$ sehr schmal mit 0.7 ± 0.5 eV, 0.9 ± 0.5 eV und 0.9 ± 0.5 eV. Alle drei zeigten ein sehr ausgeprägtes Valenzband.

In dieselbe Richtung weist eine Betrachtung der Bindungsenergien der Rumpfelektronen.

Tab. 7 : Orbitalenergien für Pd 3d- und Pt 4f- Elektronen (eV)

| Verbindung | Pd $3d_{5/2}$ | | Verbindung | Pt $4f_{7/2}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Pd_{el.}$ | 335.2 ± 1.9 | ( 48 ) | $Pt_{el.}$ | 71.2 ± 0.1 | ( 48 ) |
| $Na_xPd_3O_4$ | 336.6 ± 1.7 | ( x ) | $CoPtO_2$ | 71.9 ± 0.1 | ( 20 ) |
| | | | $Li_xPt_3O_4$ | 71.7 ± 0.2 | ( x ) |
| $CaPd_3O_4$ | 335.5 ± 1.7 | ( x ) | $Na_xPt_3O_4$ | 72.2 ± 0.1 | ( 20 ) |
| | | | $Cd_xPt_3O_4$ | 72.2 ± 0.2 | ( 20 ) |
| | | | $CaPt_2O_4$ | 72.2 ± 0.2 | ( 20 ) |
| | | | $Li_2PtO_3$ | 73.7 ± 0.2 | ( x ) |
| | | | $Na_2PtO_3$ | 73.6 ± 0.2 | ( x ) |
| | | | $Tl_2Pt_2O_7$ | 73.7 ± 0.2 | ( x ) |

(x) diese Arbeit

Alle Verbindungen des Palladiums und Platins, für die eine echte Metall - Metallbindung diskutiert wird, zeigen Bindungsenergien für die Rumpfelektronen, die denen der elementaren Metalle sehr ähnlich sind, obwohl sich z. B. für die formalen Oxidationsstufen von elementarem Platin, der Delafossitverbindung $CoPtO_2$ (51-53), den $A_xPt_3O_4$-Verbindungen und $CaPt_2O_4$ sehr unterschiedliche Werte, nämlich (0), (+1), (+2.33) und (+3.0), ergeben. Dies illustriert den Zusammenbruch des Konzepts der formalen Oxidationsstufen für diese Verbindungen. Da die Ketten von metallisch gebundenen Platinatomen eine Potentialmulde bilden, deren Füllungsgrad von Verbindung zu Verbindung variabel ist, erscheint es sinnvoller, die elektronischen Verhältnisse als $Pt^{+4} + ne$ zu formulieren.

## 2.9. Magnetismus der Platinmetallbronzen

In engem Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften stehen die magnetischen Eigenschaften der Platinmetallbronzen. Da bisher nur die magnetischen Suszeptibilitäten der valenzgemischten Platinmetallbronzen bekannt waren, wurden hier die magnetischen Eigenschaften des daltonoiden $CaPd_3O_4$ bestimmt.

Tab. 8 : Magnetische Suszeptibilitäten der Platinmetallbronzen

| Verbindung | $\chi_g$ ($10^6$ cm$^3$/g) | $\sum \chi_i$ ($10^6$ cm$^3$/Mol) | $\chi^{Mol}_{korr}$ ($10^6$ cm$^3$/Mol) | Temperaturabhängigkeit | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li_xPt_3O_4$ | 0.13 | -154 | 236 | TUP | (12) |
| $NaPt_3O_4$ | 0.55 | -166 | 540 | TUP | (20) |
| $Cd_{0.3}Pt_3O_4$ | 0.35 | -155 | 400 | TUP | (20) |
| $Ni_{0.25}Pt_3O_4$ | 2.20 | -155 | 1620 | Curie-Weiß für $Ni^{+3}$ | (20) |
| $CaPt_2O_4$ | 0.00 | -122 | 120 | TUP | (20) |
| $CaPd_3O_4$ | 0.09 | -131 | 166 | | ( x ) |

(x) diese Arbeit

Die metallisch leitenden Platinmetallbronzen zeigen, wie die echten Metalle, einen temperaturunabhängigen PAULIschen Paramagnetismus. Er entsteht dadurch, daß sich die freibeweglichen Elektronen des Leitungsbandes beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes parallel zum äußeren Feld orientieren können. Zu den resultierenden magnetischen Suszeptibilitäten trägt auch noch der Diamagnetismus der abgeschlossenen Elektronenschalen bei. Hierbei summieren sich zwei vergleichbar große, negative und positive Teilbeträge, so daß die Absolutwerte der gemessenen Suszeptibilitäten sehr klein sind. Dies macht die Messungen sehr empfindlich gegen Verunreinigungen, etwa durch elementare Platinmetalle.

Auch $CaPd_3O_4$ zeigt eine geringe paramagnetische Suszeptibilität. Hier sollte zwar kein PAULIscher Paramagnetismus auftreten, aber dafür kön-

nen hier durch die Lokalisierung der Elektronen Spin - Bahnkopplungen auftreten und das paramagnetische Verhalten des $CaPd_3O_4$ verursachen.

Insgesamt stehen also die physikalischen Eigenschaften der Platinmetallbronzen in Einklang mit der Bindungsmodellvorstellung der "anisotropen Metalle".

# 3. UNTERSUCHUNGEN AN TERNÄREN PLATINMETALL-OXIDEN MIT KÄFIGSTRUKTUR

## 3.1. Untersuchungen an $TlPd_3O_4$

### 3.1.1. Darstellung

Zu den Versuchen, ternäre Oxide des Palladiums und Platins mit Thallium als Begleitmetall zu synthetisieren, führten Überlegungen über den Einfluß großvolumiger Kationen auf die Platinmetallbronzestruktur, entsprechend Kap. 2.4. Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Thallium (I) -Ions denen der schweren Alkalimetalle vergleichbar sind, z. B. $r(Tl^+)$ = 164 pm, $r(K^+)$ = 152 pm und $r(Rb^+)$ = 163 pm (17), kann bei Vorliegen überwiegend elektrostatischer Bindungen die Ausbildung des gleichen Strukturtyps erwartet werden.

Bei den praparativen Untersuchungen im System Thallium - Palladium - Sauerstoff reagierten sowohl $Tl_2CO_3$, das sich bei der Reaktionstemperatur von 500°C zum Thallium(I)-oxid zersetzt (54), als auch Thallium(III)-oxid leicht mit PdO. Die erstaunlich große Reaktionsfähigkeit der Thalliumoxide im Vergleich zu allen anderen, von uns untersuchten Reagenzien, die sich auch bei der Leichtigkeit der Darstellung von $Tl_2Pt_2O_7$ (55) im Gegensatz zu den anderen Platinaten vom Pyrochlortyp zeigt, beruht vermutlich darauf, daß Thallium(III) oxid bei der genannten Temperatur über das Gleichgewicht (56)

$$Tl_2O_3(s) \rightleftharpoons Tl_2O(g) + O_2(g)$$

chemisch transportiert wird, so daß eine Gas - Festkörperreaktion vorliegt, bei der der lokale Materialtransport im chemischen Potentialgefälle zwischen den polykristallinen Phasen nicht so stark wie bei

klassischen Festkörperreaktionen durch die meist geringe Löslichkeit und Umbeweglichkeit der Ausgangsprodukte im Endprodukt gehemmt ist.

Bei diesen Umsetzungen zwischen den Thalliumoxiden und PtO entstand eine karminrote Verbindung, für die die analytische Untersuchung die Summenformel $TlPt_3O_x$ ( $x = 3,65 \pm 0,15$ ) ergab. Diese Zusammensetzung entspricht zwar formal den der $Na_xPt_3O_4$ -Phasen, jedoch gibt die Thalliumverbindung ein völlig anderes Röntgenbeugungsdiagramm. Da dies keine Verwandtschaft mit anderen ternären Oxiden des Palladiums und Platins zeigte, mußte angenommen werden, daß $TlPt_3O_4$ eine eigene, noch unbekannte Struktur ausbildet. Das Phänomen, daß die atomaren Eigenschaften des Thalliums trotz gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung zu einer relevanten Abwandlung des Gitters führen, ließ die Strukturbestimmung dieser Verbindung außerordentlich reizvoll erscheinen.

Es war nicht möglich, Einkristalle von $TlPt_3O_4$ zu gewinnen, da dies für die ternären Platinmetalloxide bisher nur in Ausnahmefällen (57, 58) bei niedrigen Drucken gelang. Die Strukturaufklärung dieser Verbindung war daher schwierig, sie konnte aber mit Hilfe von Neutronenbeugungsuntersuchungen sowie schwingungsspektroskopischen, photoelektronenspektroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Methoden eindeutig gelöst werden.

### 5.1.2 Elementarzelle und Raumgruppe

Die Indizierung der Guinieraufnahmen und eine Ausgleichsberechnung mit 21 standardisierten Pulverreflexen führten zu einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle mit folgenden Kristalldaten:

| | | |
|---|---|---|
| Formelgewicht: 587.6 | | |
| a | = | 959.6 ± 0.2 pm |
| V | = | 883.68 $10^6$ $pm^3$ |
| $d_{pyk}$ | = | 8.74 $g/cm^3$ |
| $d_{rö}$ | = | 8.83 $g/cm^3$ |
| Z | = | 8 |

Eine Netzebenenstatistik ergab die systematische Auslöschungsbedingungen:

$$hkl: \quad h + k = 2n - 1$$
$$k + l = 2n - 1$$
$$(h + l = 2n - 1)$$

Dies entspricht der Auslöschungseinheit Fm3m.

### 3.1.3. Modellfindung

Da bei dieser Strukturbestimmung an mikrokristallinem Material durch die geringe Zahl unabhängiger Reflexe keine der üblichen statistischen Methoden verwendet werden konnte, wurde nach dem "trial and error"-Verfahren vorgegangen. Die Überlegungen, die dabei zur endgültigen Strukturaufklärung führten, seien im folgenden skizziert.

Die Elementarzelle enthält 8 Thalliumatome, 24 Palladiumatome und 32 Sauerstoffatome. Diese Zähligkeit bedeutet die Besetzung spezieller Positionen in den fünf, aufgrund der Auslöschungsbedingungen möglichen

Raumgruppen F23 - $T^2$ , Fm3 - $T_h^3$ , F423 - $O^3$ , F$\bar{4}$3m - $T_d^2$ und Fm3m - $O_h^5$ . Es sind dies für die zentrosymmetrischen Raumgruppen Fm3 , F432 und Fm3m die Punktlagen der Tab. 9.

Tab. 9 : Punktlagen für $TlPd_3O_4$ in den Raumgruppen Fm3, F432 und Fm3m

| Wyckoff-positionen | Lage-symmetrie | Koordinaten |
|---|---|---|
| | | (0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0)+ |
| 4a | m3m | 0, 0, 0. |
| 4b | m3m | 1/2, 1/2, 1/2. |
| 8c | $\bar{4}$3m | 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4. |
| 24d | mmm | 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0 ;<br>0, 3/4, 3/4 ; 3/4, 0, 3/4 ; 3/4, 3/4, 0 . |
| 24e | 4mm | x, 0, 0 ; 0, x, 0 ; 0, 0, x ;<br>$\bar{x}$, 0, 0 ; 0, $\bar{x}$, 0 ; 0, 0, $\bar{x}$ . |
| 32f | 3m | x, x, x ; x, $\bar{x}$, $\bar{x}$ ; $\bar{x}$, x, $\bar{x}$ ; $\bar{x}$, $\bar{x}$, x ;<br>$\bar{x}$, $\bar{x}$, $\bar{x}$ ; $\bar{x}$, x, x ; x, $\bar{x}$, x ; x, x, $\bar{x}$ . |

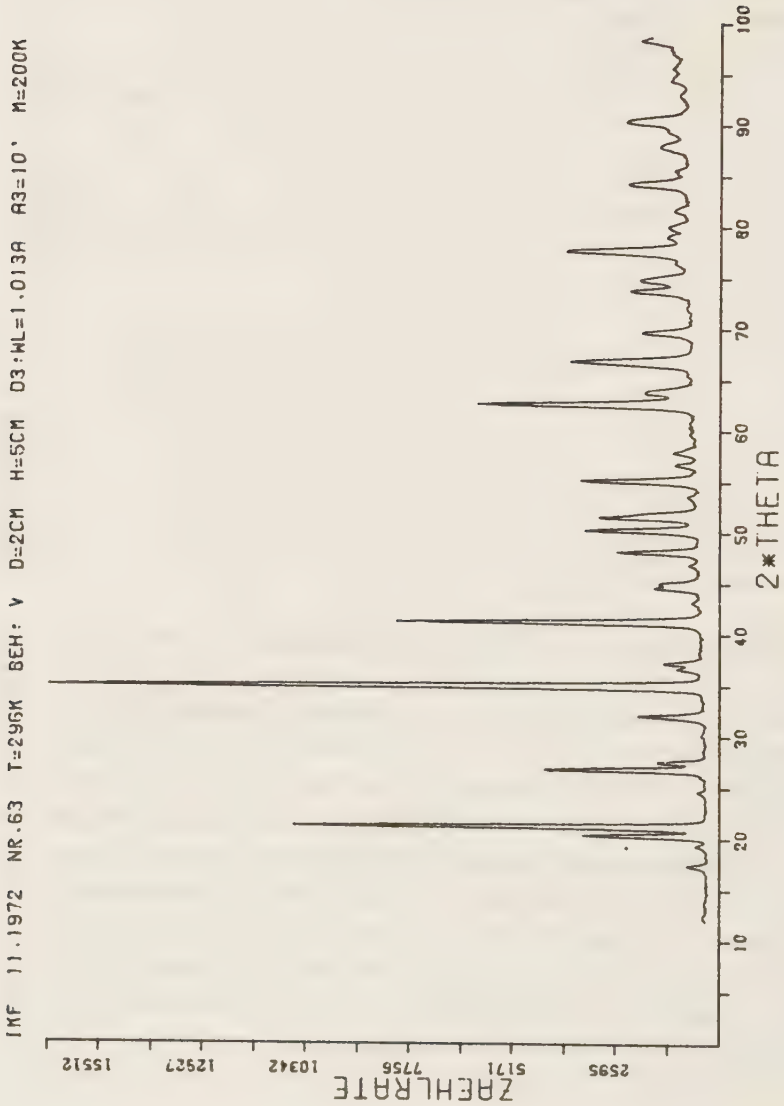
In den azentrischen Raumgruppen F23 und F$\bar{4}$32 entsprechen diesen die Punktlagen der Tab. 10, wobei sich alle Punktlagen der zentrosymmetrischen Raumgruppen durch Wahl spezieller Parameter in den azentrischen Untergruppen erzeugen lassen.

Tab. 10: Punktlagen für $TlPd_3O_4$ in den Raumgruppen F23 und F$\bar{4}$3m

| Wyckoff-positionen | Lage-symmetrie | Koordinaten |
|---|---|---|
| | | (0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0)+ |
| 4a | $\bar{4}$3m | 0, 0, 0 |
| 4b | $\bar{4}$3m | 1/2, 1/2, 1/2. |
| 4c | $\bar{4}$3m | 1/4, 1/4, 1/4. |
| 4d | $\bar{4}$3m | 3/4, 3/4, 3/4. |
| 24g | mm | x, 1/4, 1/4; 1/4, x, 1/4; 1/4, 1/4, x ;<br>$\bar{x}$, 1/4, 1/4; 3/4, $\bar{x}$, 1/4; 1/4, 3/4, $\bar{x}$ . |
| 24f | mm | x, 0, 0 ; 0, x, 0; 0, 0, x ;<br>$\bar{x}$, 0, 0 ; 0, $\bar{x}$, 0; 0, 0, $\bar{x}$ . |
| 16e | 3m | x, x, x ; x, $\bar{x}$, $\bar{x}$, $\bar{x}$, x, $\bar{x}$ , $\bar{x}$, $\bar{x}$, x. |

Die Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsdiagramme, Abb. 6, von $TlPd_3O_4$ unterscheiden sich deutlich im Intensitätsverlauf. Bei den Röntgenbeugungsdiagrammen zeigen alle Reflexe mit geraden Indices besonders hohe Intensitäten. Da bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen das gegenüber Sauerstoff wesentlich größere Streuvermögen von Thallium und Palladium dominiert, kann angenommen werden und wird durch Strukturfaktorrechnungen bestätigt, daß die Metalle für sich eine doppelt flächenzentrierte Anordnung bilden. Damit ist die Elementarzelle aus acht Würfeln mit halber Kantenlänge aufgebaut, die jeweils vier Metallatome in flächenzentrierter Anordnung enthalten. Da die Möglichkeiten zur Punktlagenbesetzung fordern, daß die acht Thalliumatome ein F + F'-Untergitter in der gesamten Elementarzelle bilden, resultiert dann für die Achtelwürfel eine $TlPd_3$-Anordnung vom $Cu_3Au$-Typ.

Abb. 6 : Neutronenbeugungsdiagramm von $TlPd_3O_4$



Diese Anordnung läßt sich durch vier verschiedene Punktlagenbesetzungen realisieren:

Raumgruppe Fm3 , F432 bzw. Fm3m

a) 4a mit 4 Thalliumatomen
4b mit 4 Thalliumatomen
24d mit 24 Palladiumatomen oder

b) 8c mit 8 Thalliumatomen
24e mit 24 Palladiumatomen, $x \sim 1/4$,

Raumgruppe F23 bzw. $F\bar{4}3m$

c) 4a mit 4 Thalliumatomen
4b mit 4 Thalliumatomen und
24g mit 24 Palladiumatomen, $x \sim 0$, oder

d) 4c mit 4 Thalliumatomen
4d mit 4 Thalliumatomen und
24f mit 24 Palladiumatomen, $x \sim 1/4$ .

Davon gehören die letzten drei zum selben Gitterkomplex und sind bei idealisiertem Parameter mit (a) identisch.
Aufgrund von Überlegungen zu den Ionenradien der beteiligten Atome in allen möglichen Oxidationsstufen kann man erwarten, daß die Sauerstoffatome entweder die Oktaederlücken oder die Tetraederlücken in dieser kubisch dichtesten Kugelpackung von Metallatomen besetzen, andere Koordinationen sind für den Sauerstoff nicht möglich, auch nicht durch statistische Besetzungen höherzähliger Punktlagen mit 32 Sauerstoffen, die eine freiere Wahl der Sauerstoffparameter ermöglichten. Prinzipiell andere Strukturmodelle ließen sich nur noch durch vollständige Besetzung höherzähliger Punktlagen, etwa der 48-zähligen Punktlage mit drei freien Parametern, durch Sauerstoff gewinnen. Dagegen spricht aber der gefundene Sauerstoffunterschuß, der bereits für die 32-zähligen

Punktlagen eine Unterbesetzung erwarten läßt.

Bei Besetzung von Oktaederlücken würde der Sauerstoff jeweils auf dem zweiten Satz der obigen 24- und 4- zähligen Punktlagen liegen. Es könnte also eine Überstruktur des NaCl-Typs, etwa unter Verzerrung eines Teils der Oktaeder zu Quadraten, vorliegen. Probeweise Fouriersynthesen nach der Schweratommethode zeigen jedoch stets deutlich, daß nicht die Oktaeder- sondern die Tetraederlücken zu besetzen sind.

Die Besetzung von Tetraederlücken durch Sauerstoff entspricht einer Besetzung der Punktlagen 32f bzw. 16e. Der x-Parameter muß dabei jeweils in der Nähe von 1/8 , 3/8 , 5/8 oder 7/8 liegen. Durch diese Determinierung des Sauerstoffparameters ergeben sich nur zwei wesentlich verschiedene Anordnungen für das Sauerstoffuntergitter entsprechend den Punktlagenbesetzungen

Raumgruppe F23 oder $F\bar{4}3m$

e) 16e mit 16 Sauerstoffatomen, $x_1 \sim 1/8, 3/8, 5/8, 7/8,$
16e mit 16 Sauerstoffatomen, $x_2 \sim x_1 + 1/2$ oder

f) 16e mit 16 Sauerstoffatomen, $x_1 \sim 1/8, \ldots$
16e mit 16 Sauerstoffatomen, $x_2 \sim x_1 + 1/4$ bzw. $x_2 \sim \bar{x}_1$ ,

Raumgruppe Fm3 , F432 oder Fm3m

g) 32f mit 32 Sauerstoffatomen, $x \sim 1/8, \ldots\ldots$

Der Fall (e) ergibt auch für die Sauerstoffatome ein doppelt flächenzentriertes Gitter, in dem die Metallatome die Hälfte der tetraedrischen Lücken besetzen müssen, es läge also eine Überstruktur des ZnS-Typs, vergleichbar mit $Cu_3AsS_4$ , vor. Dem widerspricht jedoch der Intensitätsverlauf der Neutronenbeugungsdiagramme, der zeigt, daß die Sauerstoffatome keine doppelt flächenzentrierte Anordnung bilden.
Es sind also nur noch die einander vergleichbaren Punktlagenbesetzungen (f) und (g) zu berücksichtigen. Diese ergeben eine Anionenan-

ordnung, die aus der des $CaF_2$ entsteht, wenn man in jeder Raumrichtung jeweils das dritte und vierte Fluoridion, d. h. jeden zweiten Würfel entfernt.

Offen für diese $CaF_2$-Defektstruktur ist dann noch die gegenseitige Zuordnung von Kationen- und Anionenuntergittern, für die es zwei Möglichkeiten gibt, die sich durch Strukturfaktorrechnungen nicht zweifelsfrei unterscheiden lassen (s. u.). Diese beiden Modelle lassen sich durch entsprechende Punktlagenbesetzungen in allen angegebenen Raumgruppen realisieren.

Modell I entspricht der Punktlagenbesetzung (a) mit (g) oder (c) mit (f), $x \sim 1/8$, oder (d) mit (f), $x \sim 3/8$. Thallium besetzt dabei die tetraedrischen Lücken des Sauerstoffuntergitters und Palladium ist quadratisch in Form einer Pyramide koordiniert. Diese Ligandenanordnung tritt zwar im PbO -Typ auf, erschien aber von vornherein ungewöhnlich für alle denkbaren Elektronenkonfigurationen des Palladiums.

Modell II entsteht durch die Punktlagenbesetzungen (b) mit (g) oder (d) mit (f), $x \sim 1/8$, oder (c) mit (f), $x \sim 3/8$. Hier hat Palladium die für die Oxidationsstufe ( II ) normale quadratische Koordination und vier der Thalliumatome sind in plausibler Weise hexaedrisch koordiniert, die weiteren vier Thalliumatome liegen jedoch in großen, rhombenkuboktaedrischen Hohlräumen, die aus 12 Palladiumatomen und 24 Sauerstoffatomen gebildet werden. Der Thallium - Sauerstoffabstand liegt hier bei 395 pm und schien im Vergleich etwa zu dem Wert von 240 pm in $Tl_2O$ (54) nicht vertretbar zu sein.

Da das Modell II jedoch bis auf die problematischen Thallium-Sauerstoffabstände für das Thallium in den rhombenkuboktraedrischen Lükken plausibel zu sein schien, wurden zwei Modelle zur Koordination dieses isoliert liegenden Thalliums entwickelt.

a) Dies Thallium wird zusätzlich collinear von zwei Sauerstoffen koordiniert. Unter der Annahme, daß hier Thallium (III) vorliegt, ergeben sich dann Querverbindungen zu Hg( II) und anderen Ionen mit $d^{10}$-Konfiguration. Diese Koordination erfordert 8 zusätzliche Sauerstoffatome in der Elementarzelle und damit die Summenformel $TlPd_3O_5$. Darauf folgt, daß mindestens ein Sechstel der Palladiumatome eine formale Oxidationsstufe ( IV ) haben. Sinnvoll wäre daher eine hantelförmige Koordination am Thallium in Richtung der $PdO_4$-Quadrate, die entsprechend der erhöhten Oxidationsstufe die quadratische Koordination am Palladium zu Oktaeder ergänzt. Obwohl für eine Zweierkoordination um etwa 15 % verkürzte Abstände gegenüber denen für oktaedrische Koordination erwartet werden können, führen Ionenradienüberlegungen zu der Erkenntnis, daß dies nicht möglich ist und ein zusätzlicher Sauerstoffeinbau nur in Richtung der hexaedrisch koordinierten Thalliumatome geschehen kann. Eine derartige Koordination läßt sich jedoch weder durch Auswertung der Neutronenbeugungsuntersuchungen, noch durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen nachweisen, ganz abgesehen davon, daß die analytischen Ergebnisse gegen die Zusammensetzung $TlPd_3O_5$ sprechen.

b) Thallium in der Oxidationsstufe ( I ) ist isoelektronisch mit Blei (II). Ebenso wie Pb (II) kommt es daher auch in quadratisch-pyramidaler Koordination vor. Im $TlPd_3O_4$ wäre dies möglich, wenn das Thalliumatom aus dem Zentrum der rhombenkuboktaedrischen Lücke in Richtung der Sauerstoffwürfel um die hexaedrisch-koordinierten Thalliumatome herausgerückt wird, unter statistischer Besetzung einer entsprechenden vierundzwanzigzähligen Lage. Die Strukturfaktorrechungen ergaben jedoch ein Minimum des R-Wertes für die ideale Lage.

Denkbar wäre noch eine weitere, chemisch sehr plausible Abwandlung des Modells ( II ), bei dem entweder nur die Hälfte oder auch alle Thalliumatome den zweiten Satz der vierzähligen Punktlagen besetzen, wobei sie analog Modell ( I ) tetraedrisch koordiniert sind. Dadurch wird jedoch

die doppelt-flächenzentrierte Anordnung der Metalle gestört, deren Vorliegen sich durch Strukturfaktorrechnungen und Fouriersynthesen anhand der Röntgenbeugungsdiagramme, die fast ausschließlich durch die Reflexion der Metalle entstehen, erhärten läßt.

Am Schlußpunkt der Modellfindung standen also die beiden oben skizzierten Modelle I und II zur Diskussion. Eine Strukturfaktoranalyse zeigt nun, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, diese beiden durch Strukturfaktorrechnungen zu unterscheiden. Zumindestens für idealisierte Parameter tritt hier der seltene Fall auf, daß sich für zwei erheblich unterschiedliche Strukturmodelle identische $F^2$-Werte ergeben. Die Streuvektoren sind in beiden Modellen identisch. Da Modell II aus Modell I durch Verschiebung des Kationenuntergitters gegenüber dem Anionenuntergitter hervorgeht, tritt eine Veränderung nur bei den Kation - Anionvektoren auf. Die Gesamtheit dieser Vektoren bleibt jedoch gleich, wenn ein hexaedrisch koordiniertes und ein isoliert liegendes Thalliumatom in zwei tetraedrisch von Sauerstoff koordinierte übergehen, bzw. Palladium statt quadratisch - planar quadratisch - pyramidal koordiniert wird.

Nun kann man aufgrund des gegenüber Palladium größeren Ionenradius des Thalliums für das Modell I eine negative Abweichung des Sauerstoffparameters $x$ von $x = 0.125$ auf $x = 0.104$ abschätzen, aus demselben Grund ergibt sich für Modell II eine positive Abweichung bis etwa $x = 0.146$. Bei relativ gleichen Abweichungen, die zu erwarten sind, bleiben die $F^2$-Werte jedoch ebenfalls gleich, außer für die Reflexe mit $h, k, l = 2n + 1$, wobei sich eindeutig bestimmbare Intensitätsunterschiede nur durch Neutronenbeugungsuntersuchungen für die Reflexe 311, 331 und 531 ergeben.

Durch eine Serie von Strukturfaktorberechnungen für die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurde für Modell II ein Minimum des R Wertes mit 0.096 % für den Sauerstoffparameter $x = 0.1395 \pm 0.002$ gefunden, während er für Modell I bei 0.16 % für $x = 0.112 \pm 0.002$

stehenblieb. (Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen liegt der R-Wert für beide Modelle bei 0.09 %). Dies spricht für die Richtigkeit des Modells II ebenso wie chemische Überlegungen ( vgl. Kap. 3.1.6.) und die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen.

### 3.1.4. Strukturparameter

Das endgültige Strukturmodell für $TlPd_3O_4$ erfüllt die Bedingungen der Raumgruppe Fm3m. Die aus der Strukturverfeinerung sich ergebenden Atomparameter sowie die dazugehörigen Temperaturfaktoren sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11 : Strukturparameter für $TlPd_3O_4$

| Atome | Wyckoff-position | Lageparameter | B ($10^{-4}$ $pm^2$) |
|---|---|---|---|
| 4 $Tl_I$ | 4a | - | 1.0 |
| 4 $Tl_{II}$ | 4b | - | 1.0 |
| 24 Pd | 24d | - | 2.0 |
| 32 O | 32f | x = 0.1395 $\pm$ 0.002 | 4.0 |

Daraus ergeben sich für $TlPd_3O_4$ die interatomaren Abstände und Winkel der Tab. 12.

Tab. 12 : Interatomare Abstände und Winkel für $TlPd_3O_4$

| Atom | Interatomare Abstände (pm) | Bindungswinkel ( in $^o$ ) |
|---|---|---|
| $Tl_I$ | 8 x $Tl_I$ - 0<br>232 ± 2 | ∢ O - $Tl_I$ - O<br>90 |
| $Tl_{II}$ | 24 x $Tl_{II}$ - 0<br>394 ± 1 | - |
| Pd | 4 x Pd - O<br>201 ± 1 | ∢ O - Pd - O<br>1 x 96 ± 2<br>2 x 83 ± 2 |
| O | 3 x Pd - O<br>201 ± 1<br>1 x $Tl_I$ - O<br>232 ± 2 | ∢ Pd - O - Pd<br>104 ± 1<br>∢ $Tl_I$ - O - Pd<br>115 ± 1 |

Tab. 13: Röntgenographische Pulverdaten für $TlPd_3O_4$

kubisch: a = 959.6 ± 0.2 pm, $Cu_{K\alpha}$-Strahlung: $\lambda$ = 154.18 pm

| h k l | $\vartheta_o$ | $\vartheta_c$ | $I_o$ | $I_c$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 1 1 | 8.02 | 8.00 | 1.6 | 1.1 |
| 2 0 0 | 9.26 | 9.25 | 6.0 | 6.0 |
| 2 2 0 | 13.14 | 13.14 | 9.8 | 8.9 |
| 3 1 1 | 15.46 | 15.46 | 0.8 | 0.9 |
| 2 2 2 | 16.18 | 16.17 | 100.0 | 108.2 |
| 4 0 0 | 18.77 | 18.76 | 50.0 | 43.7 |
| 3 3 1 | 20.52 | 20.51 | 1.6 | 0.6 |
| 4 2 0 | 21.09 | 21.07 | 8.3 | 7.1 |
| 4 2 2 | 23.19 | 23.19 | 3.8 | 3.8 |
| 5 1 1 | 24.68 | 24.69 | 0.2 | 0.0 |
| 3 3 3 | " | " | | 0.2 |
| 4 4 0 | 27.03 | 27.05 | 57.2 | 52.5 |
| 5 3 1 | 28.36 | 28.40 | 0.2 | 0.0 |
| 6 0 0 | 28.82 | 28.84 | 3.8 | 0.8 |
| 4 4 2 | " | " | | 2.8 |
| 6 2 0 | 30.56 | 30.56 | 2.2 | 2.9 |
| 5 3 3 | - | 31.81 | - | 0.0 |
| 6 2 2 | 32.22 | 32.22 | 66,7 | 61.9 |
| 4 4 4 | 33.83 | 33.84 | 18.0 | 16.5 |
| 7 1 1 | 35.01 | 35.03 | 0.3 | 0.0 |
| 5 5 1 | " | " | | 0.0 |
| 6 4 0 | 35.43 | 35.43 | 0.2 | 1.1 |
| 6 4 2 | 36.99 | 36.98 | 2.6 | 5.4 |
| 7 3 1 | 38.10 | 38.13 | 0.2 | 0.2 |
| 5 5 3 | " | " | | 0.0 |
| 8 0 0 | 40.00 | 40.02 | 15.4 | 19.1 |

Tab. 14 : Pulverdaten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an $TlPd_3O_4$ , $\lambda$ = 101.3 pm

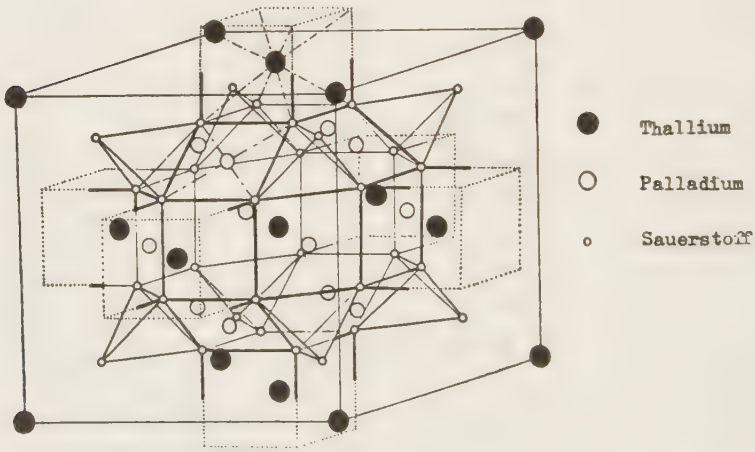
| h k l | $\vartheta_o$ (x) | $\vartheta_c$ | $I_o$ | $I_c$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 1 1 | nicht beobachtbar | | | |
| 2 0 0 | 6.2 | 6.06 | 0.9 | 0.3 |
| 2 2 0 | 8.7 | 8.59 | 2.9 | 3.0 |
| 3 1 1 | 10.2 | 10.08 | 18.2 | 19.2 |
| 2 2 2 | 10.7 | 10.54 | 59.6 | 60.2 |
| 4 0 0 | 12.4 | 12.19 | 1.2 | 1.2 |
| 3 3 1 | 13.5 | 13.30 | 24.5 | 20.5 |
| 4 2 0 | 13.8 | 13.65 | 7.3 | 8.1 |
| 4 2 2 | 15.1 | 14.99 | 0.8 | 0.6 |
| 5 1 1 ] | 16.1 | 15.92 | | 1.1 ] |
| 3 3 3 ] | " | " | 12.6 | 8.9 ] |
| 4 4 0 | 17.5 | 17.37 | 100.0 | 104.2 |
| 5 3 1 | 18.4 | 18.20 | 4.1 | 3.0 |
| 6 0 0 ] | 18.6 | 18.46 | 6.0 | 4.4 ] |
| 4 4 2 ] | " | " | | 0.1 ] |
| 6 2 0 | 19.7 | 19.50 | 0.1 | 0.2 |
| 5 3 3 | 20.7 | 20.25 | 50.7 | 2.3 |
| 6 2 2 | | 20.49 | | 50.1 |
| 4 4 4 | 21.6 | 21.45 | 1.6 | 1.2 |
| 7 1 1 ] | 22.4 | 22.14 | 7.2 | 5.2 ] |
| 5 5 1 ] | " | " | | 0.2 ] |
| 6 4 0 | 22.6 | 22.37 | 6.7 | 4.2 |
| 6 4 2 | 23.5 | 23.26 | 2.1 | 3.6 |
| 7 3 1 ] | 24.2 | 23.92 | 13.3 | 16.5 ] |
| 5 5 3 ] | " | " | | 0.2 ] |
| 8 0 0 | 25.2 | 24.98 | 20.4 | 22.6 |

(x) nicht korrigiert

### 3.1.5. Strukturbeschreibung

In der Elementarzelle des $TlPd_3O_4$ bilden Palladium und Thallium eine in jede Raumrichtung verdoppelte $Cu_3Au$-Anordnung. In dieser doppelten kubisch flächenzentrierten Anordnung besetzt der Sauerstoff gesetzmäßig die Hälfte aller Tetraederlücken in Art einer $CaF_2$-Defektstruktur. Dabei ist die Hälfte aller Thalliumionen achtfach in Form eines Würfels von Sauerstoff koordiniert. Um die Palladiumatome bleibt die Hälfte aller Tetraederlücken unbesetzt, so daß die achtfache Koordination des $CaF_2$-Typs zu einer fast quadratisch-planaren degeneriert. Die Tetraederlücken um die zweite Hälfte der Thalliumionen bleiben ganz frei. Dadurch entsteht ein offenes Sauerstoffgerüst, das als auffälligstes Strukturelement rhombenkuboktaedrische Hohlräume enthält, die aus zwölf $PdO_4$-Einheiten gebildet werden, Abb. 7.

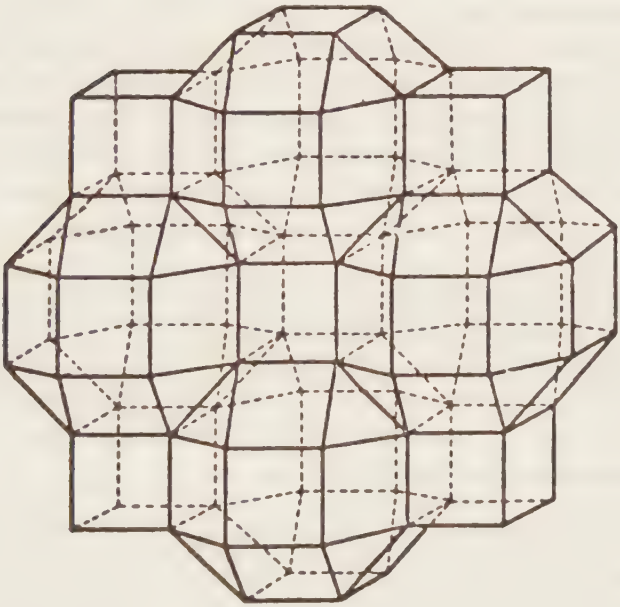
Abb. 7 : Elementarzelle von $TlPd_3O_4$ mit dem rhomenkuboktaedrischen Käfig um das Thallium(I) ion.



Diese polyedrischen Hohlräume sind über gemeinsame $PdO_4$ - Quadrate mit zwölf gleichartigen Polyedern verbunden. Zwischen jeweils sechs dieser Polyeder bildet sich dabei ein Würfel.

Über dessen zwölf Kanten liegen unter $135^{\circ}$ gegen die Flächen geneigt zwölf $PdO_4$ - Quadrate, deren jeweils transständige Kante zu einem weiteren Würfel gehört, Abb. 8.

Abb. 8 : Verknüpfung der $Pd_{12}O_{24}$ - Rhombenkuboktaeder



Vom topolgischen Standpunkt gesehen ist diese Struktur, wenn man die Thalliumatome zunächst unberücksichtigt läßt, wie die Struktur der Platinmetallbronzen ein schönes Beispiel für ein dreidimensionales Netzwerk, bei dem vierfach quadratisch koordinierte Punkte, Palladium, nur mit dreifach koordinierten Punkten, Sauerstoff, und umgekehrt, verknüpft sind.

### 3.1.6. Strukturdiskussion

In der Kristallstruktur des $TlPd_3O_4$ ist jedes Palladium annähernd quadratisch - planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, dabei ist der Bindungswinkel am Palladium in Richtung der gemeinsamen Kanten mit den Thallium - Sauerstoffwürfeln aufgeweitet, da bei idealer Koordination zu kurze Thallium - Sauerstoffabstände, bzw. zu lange Palladium -Sauerstoffabstände auftreten würden. Ähnliche Verzerrungen sind aus der Komplexchemie aller $d^8$ - "low spin" - Verbindungen bekannt.

Für das Thallium ergaben die XPS - Untersuchungen zwei deutlich verschiedene Oxidationsstufen, für Palladium nur eine, so daß $TlPd_3O_4$ als valenzgemischte Verbindung der Klasse I (14), also als Thallium(I)-Thallium(III)-tetroxopalladat(II) vorliegen muß. Dementsprechend besitzen Thallium(I) und Thallium(III) in der Struktur des $TlPd_3O_4$ deutlich unterschiedliche Koordinationspolyeder.

Eine achtfache Koordination des Thallium(III) durch Sauerstoff ist durchaus zu erwarten und tritt z.B. in fast identischer Form in der Pyrochlorstruktur des $Tl_2Pt_2O_7$ (55) mit einem mittleren Tl-O-Abstand von 229pm auf. Mit den Oxiden lassen sich die Fluoride vergleichen, da die Thallium - Sauerstoff- und Thallium - Fluorbindungen äquivalent in Bindungslänge und ionogenem Charakter sind. Auch in der Fluorchemie des Thalliums findet man Strukturen, die sich wie die des $TlPd_3O_4$ und $Tl_2Pt_2O_7$ vom $CaF_2$- Typ ableiten lassen, z.B. beim $NaTlF_4$ (60).

Auch in dieser Verbindung besetzen die Thallium(III)-Ionen die Gitterplätze des Calciums im $CaF_2$-Gittertyp mit achtfacher Koordination. Dies ist einsichtig, da Thallium(III) mit 114 pm bei achtfacher Koordination (17) einen Ionenradium besitzt, der dem des Calciums mit 126 pm für achtfache Koordination (17) sehr ähnlich ist.

Bei den Verbindungen des Thalliums(I) findet man dagegen eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung isolierter Kationen, z. B. in den Tunnelverbindungen von $TlNaB_2O_6$ (61), $TlFeS_2$ (62) und $TlCr_2S_5$ (63), sowie in den valenzgemischten Halogeniden $Tl[TlCl_4]$ (64) und $Tl[TlBr_4]$ (65).

Auch im $TlPd_3O_4$ liegt das Thallium(I) isoliert in einer aus den Elektronenhüllen von 12 Palladiumatomen und 24 Sauerstoffatomen gemeinsam gebildeten, fast kugelförmigen Umgebung (Abstand der Elektronenhüllen vom Zentrum des rhombenkuboktaedrischen Hohlraums beobachteter Thallium-Palladium- bzw. Thallium-Sauerstoff-Ionenradius von Palladium bzw. Sauerstoff; Werte : 259 bzw. 262 pm). Der Thallium-Sauerstoffabstand ist hier gegenüber dem für zwölffache Koordination errechneten Abstand von 314 pm um 25 % erhöht. Dadurch hat das Thallium(I) keinen entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung der Struktur, deren offenes Netzwerk hauptsächlich durch die kovalenten Palladium-Sauerstoffbindungen aufgebaut wird.

Dies läßt vermuten, daß hier eine Art "Clathrat" oder besser "Käfigverbindung" vorliegt, deren Ausbildung ähnlich wie bei den Platinmetallbronzen in weiten Bereichen unabhängig von der Art des begleitenden Metalls ist. Dies wurde bestätigt, als nach Abschluß dieser Untersuchungen eine Isotypiebeziehung zu den Oxiden der Münzmetalle gefunden werden konnte.

In der Reihe der valenzgemischten Verbindungen des Silbers existiert eine Reihe von Clathratverbindungen der Zusammensetzung $Ag_7O_8X$ (66),

mit $X = NO_3^-$, $F^-$, $HF_2^-$, $ClO_4^-$, $HSO_4^-$ und $BF_4^-$. Davon konnte die Struktur der Verbindung $Ag_7NO_{11}$ anhand von röntgenographischen Einkristalluntersuchungen und Neutronenbeugungsuntersuchungen (67) aufgeklärt werden. Eine nähere Betrachtung dieser Struktur, die durch die Formulierung $Ag_{0.5}(NO_3)_{0.5}Ag_3O_4$ besser charakterisiert wird, zeigt, daß sie der für $Tl_{0.5}Tl_{0.5}Pd_3O_4$ gefundenen entspricht. Im $Ag_7NO_{11}$ ist Palladium (II) formal zu Fünfsechstel durch das isoelektronische Silber (III) und zu einem Sechstel durch Silber (I) ersetzt. Statt Thallium (III) ionen liegen in den hexaedrischen Lücken ebenfalls Silber (I) ionen und die polyedrischen Hohlräume werden statt durch Thallium (I) durch $NO_3$-Ionen, bzw. eins der anderen oben genannten Anionen besetzt.

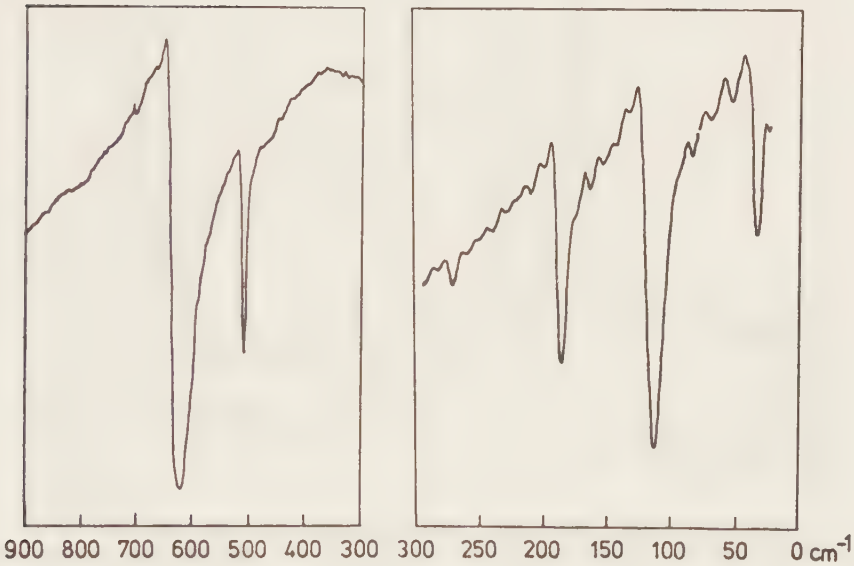
Der etwas größere Ionenradius des Silbers (I) von 144 pm gegenüber dem des Thalliums (III) von 114 pm bewirkt dabei eine größere Gitterkonstante für $Ag_7NO_{11}$, $a_o$ = 989.3 pm.

Wegen der großen Ähnlichkeit des Röntgenbeugungsdiagramms von $Na_xAu_2O_{<3}$ (68) mit dem des $TlPd_3O_4$ ist auch hier Isotopie anzunehmen, obwohl hier nur durch Neutronenbeugungsuntersuchungen eine Strukturaufklärung möglich ist, denn durch das wesentlich größere Streuvermögen des Goldes gegenüber Sauerstoff sind in den Röntgenbeugungsdiagrammen alle Reflexe mit h k l = 2n + 1 nicht zu beobachten.

### 3. 1. 7. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen x)

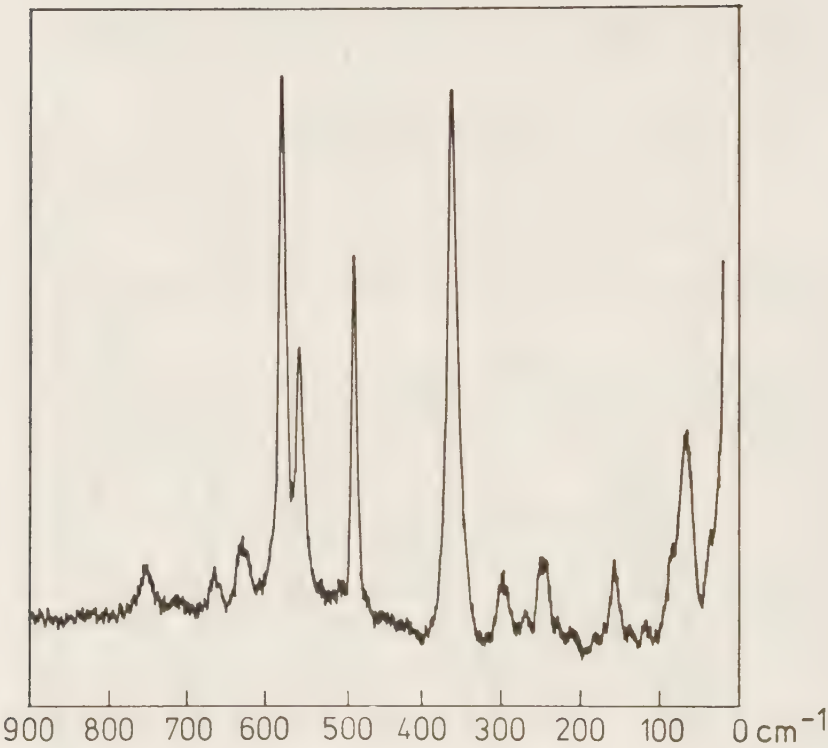
Da $TlPd_3O_4$ eine für die ternären Oxide des Palladiums und Platins ungewöhnliche, bei einigen Proben fast hellrote Färbung zeigt, ließen sich von ihm IR-, FIR- und Ramanspektren aufnehmen ( Abb. 9, 10 ).

Abb. 9 : IR-Spektren des $TlPd_3O_4$




x) Für die Diskussion der Schwingungsspektren und wertvolle wissenschaftliche Anregungen danke ich Herrn Professor Dr. D. BREITINGER.

Abb. 10 : Ramanspektrum des $TlPd_3O_4$




Auf der Basis des oben diskutierten Strukturmodells konnte das schwingungsspektroskopische Verhalten des $TlPd_3O_4$ vollständig aufgeklärt werden.

Der Raumgruppe $Fm3m - O_h^5$ des $TlPd_3O_4$ ist eine Faktorgruppe zugeordnet, die isomorph zur Punktgruppe $m3m - O_h$ ist, dabei enthält die Einheitszelle 2 Formeleinheiten mit insgesamt 16 Atomen. Die Symmetrieanalyse für die dafür resultierenden 48 Freiheitsgrade kann

einmal für die gesamte Einheitszelle, zum anderen für das $Pd_3O_4$-Gerüst allein ausgeführt werden, wobei konventionelle Methoden angewendet werden (69). Hierbei zeigt es sich, daß das Schwingungsverhalten fast ausschließlich durch das hochsymmetrische, dreidimensional verknüpfte Netzwerk des $Pd_3O_4$-Untergitters bestimmt wird, Tab. 15.

Tab. 15 : Klassifikation der Schwingungen des $TlPd_3O_4$

| Fm3m | $A_{1g}$ | $A_{2g}$ | $E_g$ | $T_{1g}$ | $T_{2g}$ | $A_{1u}$ | $A_{2u}$ | $E_u$ | $T_{1u}$ | $T_{2u}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl(III) in 4a | | | | | | | | | 1 | |
| Tl(I) in 4b | | | | | | | | | 1 | |
| Pd(II) in 24d | | | | | | | 1 | 1 | 3 | 2 |
| O(II) in 32f | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| Total | 1 | | 1 | 1 | 2 | | 2 | 2 | 7 | 3 |
| Schwingungen des $Pd_3O_4$-Gerüstes | 1 | | 1 | 1 | 2 | | 2 | 2 | 5 | 3 |
| Translationen | | | | | | | | | 1 | |
| Interne Valenzschwingungen | 1 | | 1 | 1 | 2 | | 1 | 1 | 2 | 1 |
| Interne Deformationsschwingungen | | | | | | | 1 | 1 | 2 | 2 |
| beobachtbar | R | | R | - | R | | - | - | IR | - |

Entsprechend der theoretischen Voraussage lassen sich die beobachtbaren Schwingungen deutlich in drei Gruppen aufteilen.

Die vier im Ramanspektrum auftretenden Banden bei 365, 490, 558 und 582 $cm^{-1}$ sind interne Valenzschwingungen und klassifizieren sich nach $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$.

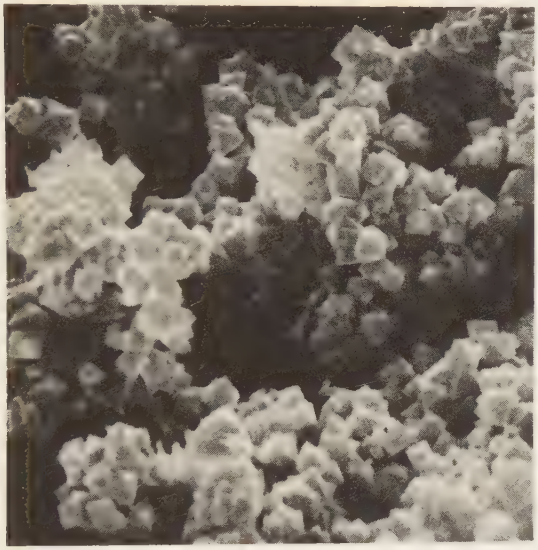
Sämtliche in den IR-Spektren auftretenden Absorptionen gehören zur Rasse $T_{1u}$. Diese teilen sich auf in zwei Valenzschwingungen des $Pd_3O_4$-Gerästes bei 505 und 619 $cm^{-1}$ und zwei Deformationsschwingungen bei 113 und 188 $cm^{-1}$.

Weiterhin wird im FIR-Bereich eine Absorption bei 35 $cm^{-1}$ beobachtet, die nur der Translationsschwingung der Tl(III)-Ionen zugeordnet werden kann. Die erste Oberschwingung dazu wird mit den Komponenten $A_{1g}$, $E_g$ und $T_{2g}$ des symmetrisierten, direkten Produkts im Ramaneffekt bei 69 $cm^{-1}$ gefunden.

### 3.1.8. Habitus des $TlPd_3O_4$

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von $TlPd_3O_4$-Proben, Abb. 11, die einen Monat bei 650°C getempert worden waren, zeigen Mikrokristalle von etwa $10^{-3}$ mm Kantenlänge und oktaedrischem Habitus.

Abb. 11: Mikrokristallite von $TlPd_3O_4$, Vergrößerung 5 000 : 1

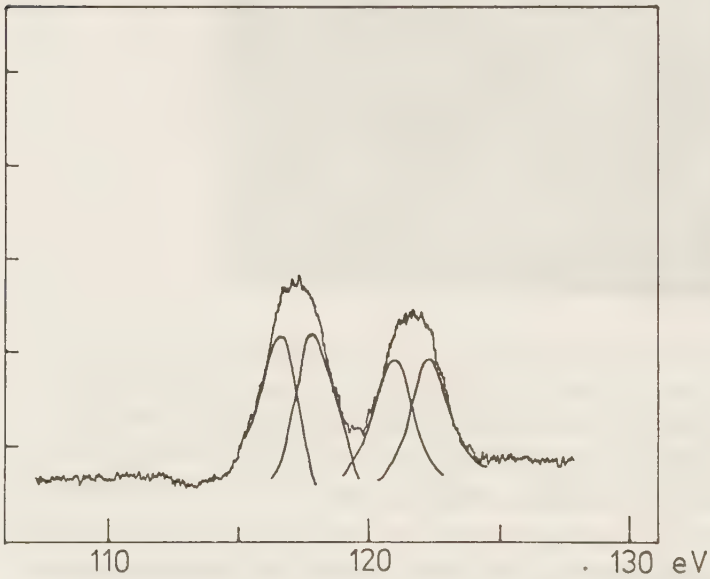


Der oktaedrische Habitus bestätigt zunächst das Vorliegen eines kubisch-flächenzentrierten Gitters, weil hier die Ebenen senkrecht zu den dreizähligen Achsen die Flächen höchster Besetzungsdichte sind. Weiterhin deutet das Auftreten von Oktaedern bei $TlPd_3O_4$ darauf hin, daß seine Struktur drei vierzählige Achsen enthält. Falls der oktaedrische Habitus nicht nur vorgetäuscht wird, stützt dies die für die Modellfindung wichtige Entscheidung, daß von den aufgrund der Netzebenenstatistik möglichen Raumgruppen die azentrischen F23 und $F\bar{4}3m$ auszuschließen sind.

### 3.1.9. Photoelektronenspektrum des $TlPd_3O_4$

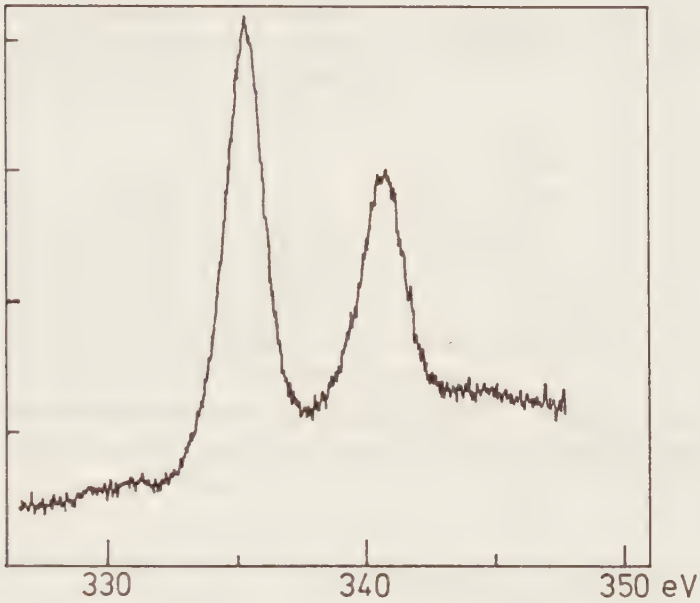
Das XPS - Spektrum des 4f - Niveaus des Thalliums im $TlPd_3O_4$, Abb. 12, zeigt die für die Modellfindung bedeutsame Tatsache, daß Thallium (I) und Thallium (III) in deutlich unterschiedlichen Zuständen in gleichen Mengen vorliegen.

Abb. 12: XPS -Spektrum des Tl 4f -Niveaus im $TlPd_3O_4$




Das Spektrum des Pd 3d -Niveaus, Abb. 13, zeigt dagegen nur einen einzigen Zustand, allerdings wird die chemische Verschiebung der 3d-Elektronen durch eine Änderung in der Oxidationsstufe nur in sehr geringem Maße beeinflußt.

Abb. 13 : XPS-Spektrum des Pd 3d- Niveaus im $TlPd_3O_4$




Tab. 16 enthält die gefundenen Werte für die Orbitalenergien des $TlPd_3O_4$ und einiger Vergleichssubstanzen.

Tab. 16 : Orbitalenergien für Tl $4f_{7/2}$- und Pd $3d_{5/2}$-Elektronen (eV)

| Verbindung | Tl $4f_{7/2}$ | Verbindung | Pd $3d_{5/2}$ |
|---|---|---|---|
| | | $TlPd_3O_4$ | 335.9 ± 1.7 |
| $TlPd_3O_4$ | 116.6 - 117.3 (breiter Peak) | $Pd_{el.}$ | 335.2 ± 1.9 |
| $TlNO_3$ | 118.5 ± 0.1 | $TlPd_3$ | 334.8 ± 1.7 |
| $Tl_2O_3$ | 116.1 ± 0.1 | $CaPd_3O_4$ | 335.5 ± 1.7 |
| | | $NaPd_3O_4$ | 336.6 ± 1.7 |

Die Breite der Lücke der Energiezustände zwischen Fermigrenze und 50 % Intensität des Valenzbandes beträgt beim $TlPd_3O_4$ 1.0 eV .

### 3.1.10. Elektrische Leitfähigkeit des $TlPd_3O_4$

Die elektrische Leitfähigkeit des $TlPd_3O_4$ wurde nach der Vierspitzenmethode von VAN DER PAUW (46) gemessen. Der spezifische Widerstand der bei 10 t/cm$^2$ gepreßten Tabletten aus pulverförmigen $TlPd_3O_4$ lag bei 10 Ohm · cm. $TlPd_3O_4$ ist also ein Halbleiter, was sich auch in der Breite der Energielücke zwischen Fermigrenze und Valenzband zeigt und für valenzgemischte Verbindungen der Klasse I zu erwarten ist.

### 3.1.11. Magnetismus des $TlPd_3O_4$

Die magnetischen Messungen an $TlPd_3O_4$ wurden nach der GOUY-schen Methode durchgeführt. Dabei ergab sich für $TlPd_3O_4$ ein sehr geringer Paramagnetismus von $\chi^{Mol}_{korr.} = +67.5\ 10^{-6}\ cm^3/Mol$.

### 3.1.12. UV - Absorptionsspektrum des $TlPd_3O_4$

Das UV-Absorptionsspektrum des $TlPd_3O_4$ wurde gegen MgO vermessen. Es enthält drei Banden bei $\tilde{\nu}$ = 24.9 , 21.9 und 19.6 kK, die die Ursache der auffälligen roten Farbe des $TlPd_3O_4$ sind. Eine Zuordnung der Banden konnte nicht getroffen werden, da keine Vergleichswerte ähnlicher Verbindungen vorliegen. Bei längerem Erhitzen der Proben zwischen 60° und 650°C geht die Färbung über Violett in ein tiefes Schwarz über. Der stets gefundene Sauerstoffunterschuß und die Bildung von $TlPd_3$ bei 720°C lassen vermuten, daß diese Farbvertiefung durch die Bildung von F - Farbzentren hervorgerufen wird.

## 3.2. Untersuchungen an $TlPd_3$

### 3.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Beim thermischen Abbau von $TlPd_3O_4$ entsteht bei 720-730°C ( 4h ) eine neue Phase, die sich durch zwölfstündiges Erhitzen im Sauerstoffstrom bei 540-550°C wieder zu $TlPd_3O_4$ umsetzen läßt.

Diese Verbindung fällt als braunes Pulver an, nimmt aber beim Pressen metallischen Glanz an. Sie zeigt einen sehr geringen spezifischen Widerstand, der unter der Erfassungsgrenze der Meßmethode ( Kap. 5.8.) lag.

Sie wurde nach der in Kap. 5.2.2. angegebenen Methode analysiert, wobei ein Molverhältnis Thallium : Palladium von 1 : 3 gefunden wurde. Beim quantitativen thermischen Abbau von $TlPd_3O_{4-x}$ entsprach die gefundene Gewichtsdifferenz dem Verlust von 3.85 ± 0.15 Sauerstoffatomen pro Formeleinheit. Es liegt hier also eine Legierung der Zusammensetzung $TlPd_3$ vor.

### 3.2.2. Strukturanalyse

Die Reversibilität des thermischen Abbaus von $TlPd_3O_4$ zu $TlPd_3$ und Ähnlichkeiten im Aufbau des Pulverdiagramms ließen darauf schließen, daß eine enge strukturelle Beziehung zwischen $TlPd_3O_4$ und $TlPd_3$ besteht. Ein Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme von $TlPd_3$ und $TlPd_3O_4$ zeigt, daß die Anordnung der Atome im $TlPd_3$ der der Metallatome im $TlPd_3O_4$ entsprechen muß. Die kubische Symmetrie ist jedoch aufgehoben, da eine tetragonale Überstruktur mit vierfacher c-Gitterkonstante ausgebildet wird.

Die Auswertung der Guinieraufnahmen ergab für $TlPd_3$ folgende kristallographische Daten:

$TlPd_3$

Formelmasse: 523.6

Auslöschungseinheit: I 4/mmm - $D_{4h}^{17}$

Gitterkonstanten: a = 409.9 ± 0.1 pm

c = 1534.0 ± 0.4 pm

c/4a = 0.936

Zellvolumen: $257.8 \cdot 10^6$ $pm^3$

Zahl der Formeleinheiten: 4

Dichte: $d_{rö}$ = 13.46 $g/cm^3$

$d_{pyk}$ = 13.32 $g/cm^3$

Für $TlPd_3$ wurde von H. H. STADELMEIER und W. K. HARDY (70) eine $CuTi_3$-Struktur, "$L6_0$"-Typ, vorgeschlagen, die einer tetragonal gestauchten $Cu_3Au$-Struktur entspricht. Die Linienfolge des $TlPd_3$ deutet jedoch eindeutig auf eine Isotypie mit $ZrAl_3$, $DO_{23}$-Typ hin, das eine etwas kompliziertere Überstruktur des $Cu_3Au$-Typs ausbildet.

Dabei sind in der Raumgruppe I4/mmm - $D_{4h}^{17}$ die Punktlagen entsprechend Tab. 17 besetzt.

Tab. 17 : Punktlagen des $TlPd_3$ in Raumgruppe I4/mmm

| Atome | Wyckoff-position | Lage-symmetrie | Koordinaten |
|---|---|---|---|
| | | | (0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2) + |
| 4Tl | 4e | 4mm | 0, 0, u ; 0, 0, $\bar{u}$. |
| $4Pd_I$ | 4c | mm | 0, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 0. |
| $4Pd_{II}$ | 4d | $\bar{4}$m2 | 0, 1/2, 1/4 ; 1/2, 0, 1/4. |
| $4Pd_{III}$ | 4e | 4mm | 0, 0, v ; 0, 0, $\bar{v}$. |

Für die Bestimmung der freien Lageparameter u und v ist die Beobachtung entscheidend, daß zusätzlich zu den Auslöschungen der Raumgruppe I4/mmm alle Reflexe mit h, k, l = 4n + 2 ausgelöscht sind. Eine Strukturfaktoranalyse zeigt, daß dies nur möglich ist, wenn u und v die idealisierten Werte u = 1/8 und v = 3/8 annehmen. Mit diesen Lageparametern und den Temperaturfaktoren der Tab. 18 wurde ein konventioneller R-Wert von 11 % erreicht.

Tab. 18 : Atomparameter des $TlPd_3$

| Atom | x | y | z | B ( Å$^2$ ) |
|---|---|---|---|---|
| Tl | 0 | 0 | 1/8 | 1.0 |
| $Pd_I$ | 0 | 1/2 | 0 | 2.0 |
| $Pd_{II}$ | 0 | 1/2 | 1/4 | 2.0 |
| $Pd_{III}$ | 0 | 0 | 3/8 | 2.0 |

Auf weitere Strukturverfeinerungen wurde verzichtet, da diese Untersuchungen den Rahmen der Arbeit überschritten, aber die Vermutung von K. SCHUBERT et al. (71), daß die Struktur des $TlPd_3$ dem $ZrAl_3$-Typ entspricht, konnte hiermit bestätigt werden.

Tab. 19 : Röntgenographische Pulverdaten für $TlPd_3$
(ohne Reflexe mit $l = 4n + 2$), $CuK_\alpha$-Strahlung, $\lambda$ = 154.18 pm

| h k l | $\vartheta_o$ | $\vartheta_c$ | $I_o$ | $I_c$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 0 1 | 11.22 | 11.22 | 7.2 | 7.36 |
| 0 0 4 | 11.60 | 11.60 | 2.4 | 3.37 |
| 1 0 3 | 13.91 | 13.95 | 3.6 | 4.32 |
| 1 1 0 | 15.42 | 15.42 | 3.0 | 3.27 |
| 1 0 5 | 18.31 | 18.29 | 1.1 | 2.04 |
| 1 1 4 | 19.49 | 19.47 | 100.0 | 112.23 |
| 2 0 0 | 22.10 | 22.09 | 42.9 | 38.26 |
| 1 0 7 | 23.52 | 23.51 | 0.0 | 0.98 |
| 0 0 8 | 23.72 | 23.71 | 14.8 | 15.17 |
| 2 1 1 | 25.07 | 26.06 | 0.8 | 1.65 |
| 2 0 4 | 25.26 | 25.24 | 0.9 | 1.59 |
| 2 1 3 | 26.54 | 26.53 | 1.1 | 1.37 |
| 1 1 8 | 28.84 | 28.82 | 0.5 | 1.06 |
| 2 1 5 ] | 29.34 | 29.33 | 1.0 | 2.02 |
| 1 0 9 ] | " | " | | |
| 2 2 0 | 32.13 | 32.13 | 10.6 | 11.62 |
| 2 1 7 | 33.24 | 33.25 | 0.5 | 0.71 |
| 2 0 8 | 33.42 | 33.40 | 19.0 | 11.62 |
| 3 0 1 | 34.53 | 34.50 | 0.0 | 0.32 |
| 2 2 4 | 34.65 | 34.65 | 0.7 | 0.64 |
| 3 0 3 ] | 35.75 | 35.73 | 0.5 | 0.88 |
| 1 0 11 ] | " | " | | |
| 3 1 0 | 36.50 | 36.49 | 0.5 | 0.56 |
| 0 0 12 | 37.20 | 37.09 | 0.1 | 0.13 |
| 3 0 5 ] | 38.14 | 38.14 | 0.7 | 1.27 |
| 2 1 9 ] | " | " | | |
| 3 1 4 | 38.84 | 38.88 | 28.5 | 27.73 |
| 1 1 12 | 41.20 | 41.23 | 11.9 | 12.39 |
| 3 0 7 | - | 41.67 | 0.0 | 0.22 |
| 2 2 8 | 41.85 | 41.82 | 14.0 | 14.34 |

### 3.2.3. Strukturdiskussion

Im $TlPd_3$ mit $ZrAl_3$-Struktur bildet die Gesamtheit der nächsten Nachbarn für jedes Atom ein Koordinationspolyeder, das sich nur durch geringe Streckung in einer Richtung von der kubisch dichtesten Kugelpakkung unterscheidet. Dabei treten die Abstände der Tab. 20 auf.

Tab. 20 : Bindungsabstände im $TlPd_3$

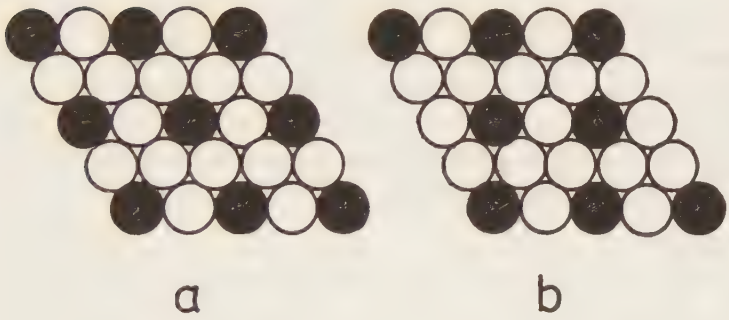
| $TlPd_3$ | Koordination | | | |
|---|---|---|---|---|
| Atom | Tl | $Pd_I$ | $Pd_{II}$ | $Pd_{III}$ |
| Tl | - | 4 x 280.7 | 4 x 280.7 | 4 x 289.8 |
| $Pd_I$ | 4 x 280.7 | - | 4 x 289.8 | 4 x 289.4 |
| $Pd_{II}$ | 4 x 280.7 | 4 x 289.8 | - | 4 x 280.7 |
| $Pd_{III}$ | 4 x 289.8 | 4 x 280.7 | 4 x 280.7 | - |

Diese Abweichung von der kubischen Symmetrie steht offenbar im Zusammenhang mit dem größeren Raumbedarf eines Thalliumatoms, Atomabstand bei zwölffacher Koordination 340.76 pm, gegenüber einem Palladiumatom, Atomabstand bei zwölffacher Koordination 275.11 pm. Dabei ist das Volumen der Elementarzelle mit 257.8 $10^6 pm^3$ deutlich gegenüber dem algebraischen Mittel der beiden Elementstrukturen $\bar{V}$ = 290.9 $10^6 pm^3$ kontrahiert.

Die Struktur des $TlPd_3$ ist eine Überstruktur des $Cu_3Au$, die so gebildet wird, daß zwar die kubische Schichtenfolge A B C A ... erhalten bleibt, die Schichten selbst aber alternativ aus zwei verschiedenen $XY_3$-Anordnungen a und b besteht. Anordnung a, Abb. 14, entspricht der Schichtstruktur im $Cu_3Au$. Anordnung b geht aus Anordnung a

durch Platzwechsel je zweier Atome hervor und entspricht der Anordnung im $TiAl_3$.

Abb. 14 : Die $XY_3$-Schichten a und b




Die Schichtenfolge im $TlPd_3$ ist $A_a$ , $B_a$ , $C_b$ , $A_b$ , $B_a$ , $C_a$ , $A_b$ , $B_b$ , $C_a$ , $A_a$ , $B_b$ , $C_b$ usw. Durch die Vertauschung zweier Punktlagenbesetzungen in jeder zweiten Schicht besteht keine direkte Gruppe - Untergruppebeziehung zwischen der Struktur des $Cu_3Au$, die der Anordnung des $TlPd_3$-Untergitters im $TlPd_3O_4$ entspricht, und der $ZrAl_3$-Struktur, die in der $TlPd_3$-Legierung ausgebildet wird. Dies bedeutet auch, daß die Reaktion von $TlPd_3O_4$ zu $TlPd_3$ nicht in einem Schritt ohne Platzwechsel der Kationen ablaufen kann.

## 3.3. Untersuchungen an $TlPt_3O_4$

Bei der thermischen Zersetzung von $Tl_2Pt_2O_7$ an der Luft entsteht oberhalb $500^o$ intermediär $TlPt_3O_4$. Da aus apparativen Gründen keine Möglichkeit bestand, DTA - oder TGA- Analysen durchzuführen, konnte der genaue Existenzbereich noch nicht abgegrenzt werden.

$TlPt_3O_4$ wurde durch röntgenographische Methoden identifiziert, die Guinieraufnahmen zeigen allerdings nur wenige Reflexe ( Tab. 21 ), da die Streuanteile von Thallium und Platin fast identisch und dazu so stark sind, daß die Streuanteile des Sauerstoffs nicht beobachtet werden können. Die Indizierung der Guinieraufnahmen ergab eine Gitterkonstante von 966.3 $\pm$ 0.2 pm.

Tab. 21 : Röntgenographische Pulverdaten für $TlPt_3O_4$, $CuK_\alpha$ - Strahlung, $\lambda$ = 154.18 pm

| h k l | $\vartheta_o$ | $\vartheta_c$ | $I_o$ | $I_c$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 1 1 | 7.95 | 7.95 | ss | 0.45 |
| 2 0 0 | - | 9.18 | - | 0.02 |
| 2 2 0 | - | 13.05 | - | 0.06 |
| 3 1 1 | 15.38 | 15.35 | ss | 0.35 |
| 2 2 2 | 16.05 | 16.05 | sst | 100.00 |
| 4 0 0 | 18.62 | 18.62 | st | 43.23 |
| 3 3 1 | - | 20.36 | - | 0.15 |
| 4 2 0 | - | 20.91 | - | 0.09 |
| 4 2 2 | - | 23.01 | - | 0.02 |
| 3 3 3 | - | 24.50 | - | 0.06 |
| 5 1 1 | - | " | - | 0.01 |
| 4 4 0 | 26.83 | 26.84 | st | 37.91 |
| 5 3 1 | - | 28.17 | - | 0.00 |
| 6 0 0 | - | 28.61 | - | 0.02 |
| 4 4 2 | | " | - | 0.00 |
| 6 2 0 | - | 30.31 | - | 0.00 |
| 5 3 3 | - | 31.55 | - | 0.02 |
| 6 2 2 | 31.97 | 31.96 | st | 42.59 |
| 4 4 4 | 33.55 | 33.57 | m | 11.69 |
| 5 5 1 | - | 34.74 | - | 0.00 |
| 7 1 1 | | " | | 0.00 |
| 6 4 0 | - | 35.13 | - | 0.00 |
| 6 4 2 | - | 36.67 | - | 0.01 |
| 7 3 1 | - | 37.81 | - | 0.05 |
| 5 5 3 | | " | | 0.01 |
| 8 0 0 | 39.66 | 39.67 | m | 7.11 |

## 3.4. Versuche zur Synthese weiterer Verbindungen vom $TlPd_3O_4$- Typ

Es gelang nicht, Thallium durch Indium mittels Reaktionsmethoden analog den bei $TlPd_3O_4$ beschriebenen, insbesondere durch Aufoxidierung von In - Pd - Legierungen, zu ersetzen.

Der kleinere Ionenradius verhindert offensichtlich die Ausbildung einer $TlPd_3O_4$- analogen Struktur.

Zur Synthese weiterer Verbindungen vom $TlPd_3O_4$- Typ verlangen die Strukturverhältnisse die Untersuchung quarternärer Oxide, etwa in der Art: schwere Alkali - Lanthaniden - Platinmetall - Sauerstoff. Dies muß jedoch einer weiterführenden Arbeit vorbehalten bleiben, da bei diesen der Strukturaufklärung zeitlich vorausgehenden, präparativen Untersuchungen nicht bekannt war, daß im $TlPd_3O_4$ eine valenzgemischte Thallium (I)- Thallium (III) verbindung vorliegt, sondern vermutet wurde, daß ähnlich wie in den Platinmetallbronzen das Palladium in einer partiellen Oxidationsstufe vorliegt und Thallium entweder als streng einwertiges oder dreiwertiges Ion vorliegt.

# 4. STRUKTURBEZIEHUNGEN FÜR VERBINDUNGEN MIT QUADRILATERALEN ELEMENTEN

## 4.1. Strukturbeziehungen zwischen dem $Na_xPt_3O_4$ - Typ und dem $TlPd_3O_4$ - Typ

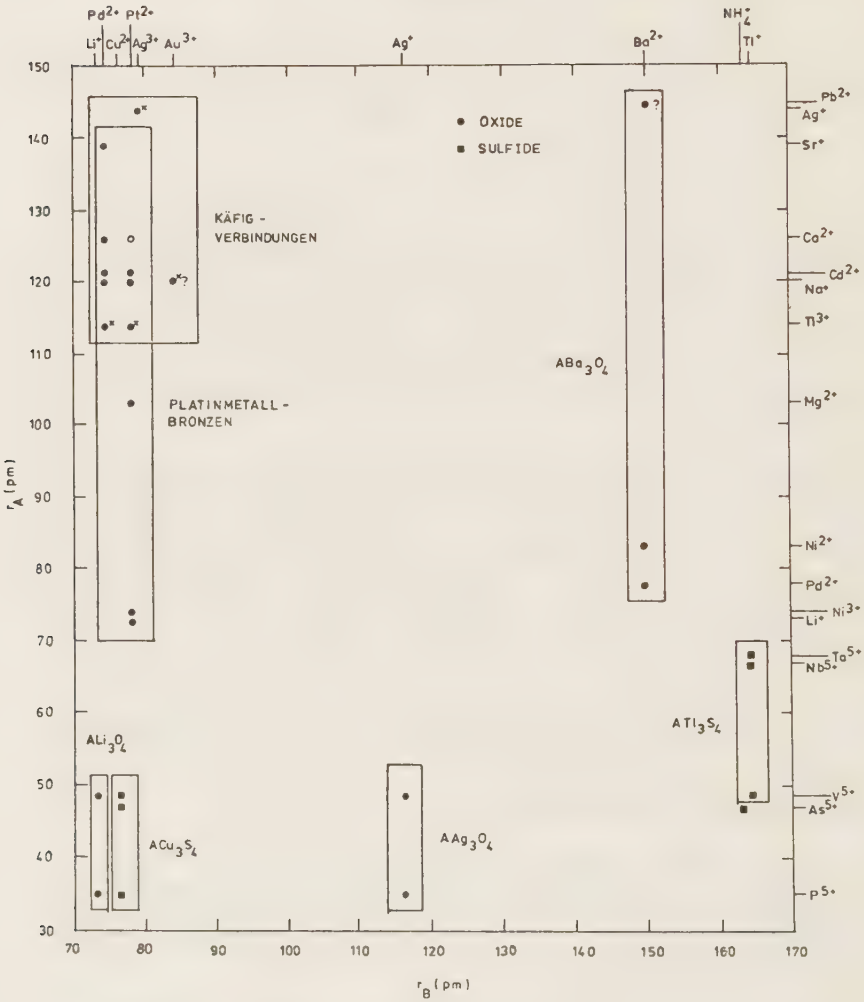
Es ist nur eine verhältnismäßig geringe Zahl von Verbindungsklassen der Zusammensetzung $AB_3X_4$ bekannt. Abb. 15 zeigt ein Strukturstabilitätsdiagramm nach (72) mit allen bekannten Verbindungsklassen dieser Stöchiometrie. ( Für $Tl(Pd, Pt)_3O_4$ und die $Ag_7O_8X$ - Verbindungen wurde für die A-Ionen der Radius der Ionen in den hexaedrischen Lücken eingesetzt, da die Ionen in den polyedrischen Hohlräumen nicht strukturbestimmend sind ).

Dies Diagramm enthält Strukturen mit zum Teil recht unterschiedlichen Koordinationsverhältnissen. Hier interessieren nur diejenigen Strukturen, für die die quadratische Koordination strukturbestimmend ist, also die Verbindungen vom $Na_xPt_3O_4$ - bzw. $TlPd_3O_4$ - Typ. Auffällig ist, daß die Stabilitätsbereiche dieser Verbindungen überlappen. Dies zeigt, daß sich aus der elektrostatischen Betrachtungsweise anhand der Ionenradien allein keine sinnvollen struktursystematischen Beziehungen ergeben, wenn wie in diesem Strukturstabilitätsdiagramm Oxidationsstufen, Polarisierbarkeiten, Elektronegativitäten und die Bevorzugung bestimmter Koordinationspolyeder zu unterschiedlich sind.

Zwischen den beiden obigen Strukturtypen lassen sich auch keine Gruppe - Untergruppebeziehungen herstellen, es ergibt sich aber ein sehr sinnvoller struktursystematischer Aspekt, wenn man die Verknüpfungsprinzipien der beiden Strukturen untersucht.

Dabei zeigt sich, daß das primäre Strukturprinzip dieser Verbindungen die quadratisch-planare Koordination am Edelmetall ist, die durch die

Abb. 15: Strukturstabilitätsdiagramm für $AB_3X_4$ - Verbindungen



"$d^8$- low spin"-Konfiguration von Pd(II), Pt(II), Ag(III) und Au(III) vorgegeben ist und keiner Wandlung unterworfen wird.

Diese Koordinationspolyeder um die Edelmetalle sind in beiden Strukturen über Ecken zu einem dreidimensionalen, quadrilateralen Netzwerk verknüpft. Indirekt entstehen dadurch in beiden Strukturen hexaedrische Lücken, gebildet aus acht Sauerstoffatomen, in denen das Begleitmetall liegt. Modellbetrachtungen zeigen, daß sich zwölf über Ecken verknüpfte Quadrate leicht zu einem Cluster anordnen lassen, in dem sie alle zwölf Kanten eines regulären Würfels überspannen. Dies gilt besonders für die Oxide und Fluoride, da für sie bei allen in Frage kommenden $d^8$-Kationen ein Kation - Anionabstand von etwa 200 pm in den Quadraten resultiert, der ideale Anion - Anionabstände in den Würfeln, $r_{X-X} = \sqrt{2}\, r_{B-X}$, nahe 280 pm möglich macht. Der prinzipielle Unterschied zwischen der Struktur der Platinmetallbronzen und der Käfigstruktur des $TlPd_3O_4$, die bei näherer Betrachtung sehr ähnlich aufgebaut sind, da auch die Ionenradien der Begleitmetalle gleich sind, wird nur durch die andersartigen Koordinationspolyeder um den Sauerstoff, der die hexaedrischen Lücken bildet, verursacht.

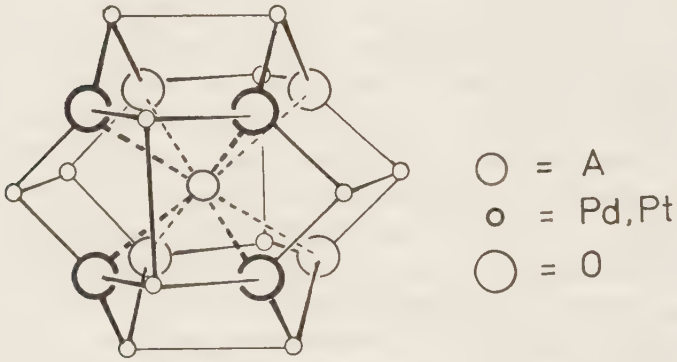
Bei den Platinmetallbronzen ist die Bindung vom Sauerstoff zum Begleitmetall vorwiegend ionogen. Sie hat also keinen Einfluß auf die Hybridisierung des Sauerstoffs, dieser ist daher zur Verknüpfung von je 3 $BO_4$-Einheiten an jeder Ecke des Würfels $sp^2$-hybridisiert.

Für die ternären Thalliumoxide und die $Ag_7O_8X$ -Verbindungen dagegen ist durch die stärker polarisierende Wirkung der $d^{10}$-Konfiguration bzw. durch die höhere Oxidationsstufe der Kationen in den hexaedrischen Lücken eine kovalente Bindung auch zum Begleitmetall zu erwarten, wodurch sich eine $sp^3$- Hybridisierung am Sauerstoff ergibt.

Eine Modellbetrachtung für die Platinmetallbronzestruktur, Abb. 16, zeigt nun, daß durch einen Bindungswinkel von 120 Grad an den Atomen des Sauerstoffwürfels die $BO_4$- Quadrate in eine Position gezwungen werden,

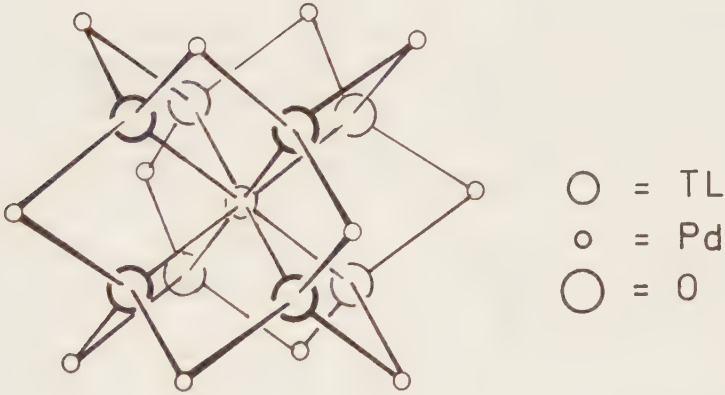
bei der sie parallel zu den Würfelflächen in Deckung übereinanderliegen. Der Metall - Metallabstand entspricht dabei der Kantenlänge des Sauerstoffwürfels, beträgt also etwa 280 pm.

Abb. 16 : Hexaedrische Baueinheit der Platinmetallbronzen




Dagegen werden durch den Tetraederwinkel am Sauerstoff bei den Thallium- und Silberverbindungen die $BO_4$-Quadrate auseinander gedrängt. Statt parallel zueinander und zu den Flächen des Würfels zu liegen, sind sie um 45 Grad gegen die Flächen des Würfels gekippt. Durch diese gegenseitige Verdrehung ergibt sich zwangsläufig, daß über jeder Fläche des Sauerstoffwürfels durch vier $BO_4$-Quadrate die Hälfte eines Rhombenkuboktaeders aufgespannt wird, Abb. 17.

Abb. 17 : Hexaedrische Baueinheit des $TlPd_3O_4$



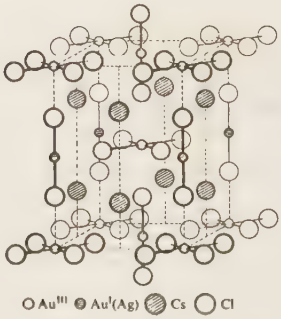

Zusammenfassung der Strukturprinzipien:

| Platinmetallbronzen | $Tl_{0.5}Tl_{0.5}(Pd, Pt)_3O_4$, $Ag_7O_8X$ |
|---|---|
| 1) Koordinationszahlen: | |
| A : 8 x O | A : 8 x O |
| | A' : isolierte Kationen |
| B : 4 x O | B : 4 x O |
| 2) Motiv der Koordination: | |
| $^{3}_{\infty}\left[BO_{4/3}\right]$ | $^{3}_{\infty}\left[BO_{4/3}\right]$ |
| 3) Motiv der Verknüpfung: | |
| a) am Sauerstoff | |
| $OB_{3/4}\ (+A_{2/8})$ | $OA_{1/8}B_{3/4}(+A_{3/24})$ |
| b) der Cluster aus 12 $BO_4$-Quadraten | |
| $(O_8B_{12/2})_{6/6}$ | $(O_8B_{12/2})_{12/12}$ |

## 4. 2. Verknüpfung und Koordination

Zur systematischen Einordnung der beiden in dieser Arbeit untersuchten Strukturtypen in die Reihe der bekannten Strukturen mit quadrilateralen Elementen, wurden diese in Tab. 22 nach ihren Verknüpfungsprinzipien geordnet, wobei als weiterer Faktor, der die Ausbildung bestimmter Strukturen begünstigt, die Koordination des Begleitmetalles in den ternären Verbindungen berücksichtigt wurde.

Tab. 22 : Verknüpfung von Quadraten

| Stöchiometrie | $A_xMX_4$ |
|---|---|
| a) Inselstrukturen aus isolierten Quadraten<br>1. Verknüpfung: keine<br>Formel: $A_x[MX_4]$<br>Beispiel:<br>$CsAuCl_2[AuCl]_4$ (73), Abb. 18<br>verzerrte Perowskitstruktur<br>2. Verknüpfung: eine, durch Metall - Metallbindung<br>Beispiel: $Re_2Cl_8^{2-}$<br>3. Verknüpfung: unendliche Ketten mit Metall - Metallbindung<br>Beispiel: KROGMANNsche Verbindungen |  |

## Stöchiometrie $A_xMX_3$

a)

Inselstrukturen aus kantenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: eine Kante

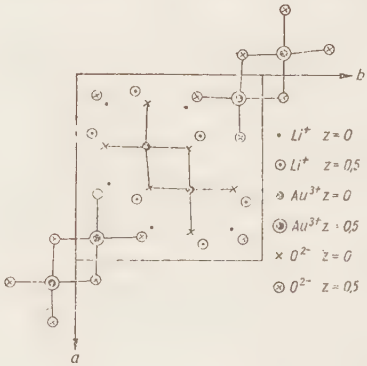
Formel: $A_x[Me_2X_6]$

Beispiel: $Au_2Cl_6$ (73)

$Li_3CuO_3$ (74)

$Li_3AuO_3$ (75), Abb. 19

Tetraeder um Li




b)

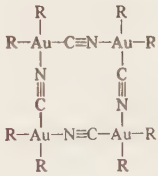
Inselstruktur aus eckenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: zwei cis-ständige Ecken

Formel: $A_x[MX_2X_{2/2}]_n$

Beispiel: $R_2AuCN$ (73), Abb. 20

n = 4




c)

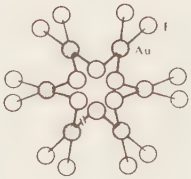
Eindimensionale Ketten aus eckenverknüpften Quadraten

1) Verknüpfung: zwei cis-ständige Ecken zur Helix um eine $6_1$-Achse

Formel: $A_x\,{}^1_{\infty}[MX_2X_{2/2}]$

Beispiel: $AuF_3$ (73), Abb. 21

$CsCuCl_3$ (73)



Stöchiometrie $A_xMX_3$

2) Verknüpfung: zwei transständige Ecken zur linearen Kette

Formel: $A_x\,{}^1_{\infty}\,[MX_2X_{2/2}]$

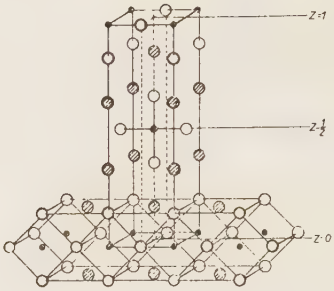
Beispiel: $Sr_2PdO_3$ (27)

$Sr_2CuO_3$ (76), Abb. 22

I-Anordnung der Ketten

trigonales Prisma +1

um Sr




$Sr_2\ Cu\ O_3$ - Typ

• Cu ⊘ Sr ○ O

Stöchiometrie $A_xMX_2$

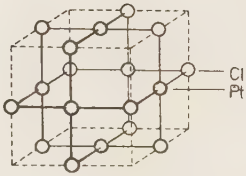
a)

Cluster aus eckenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: 4 Ecken

Formel: $A_x[MX_{4/2}]_6$

Beispiel: $Pt_6Cl_{12}$ (77), Abb. 23



Stöchiometrie $A_x MX_2$

b)

Eindimensionale Ketten aus kantenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: zwei transständige Kanten

Formel: $A_x \, {}^1_{\infty}\left[ MX_{4/2} \right]$

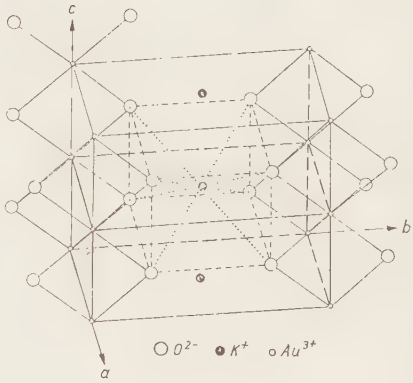
1) P-Anordnung der Ketten

Beispiel: $KAuO_2$ (75), Abb. 24

Hexaeder um K

Beispiel: $NaCuO_2$ (78)

Hexaeder zu Oktaeder um Na verzerrt



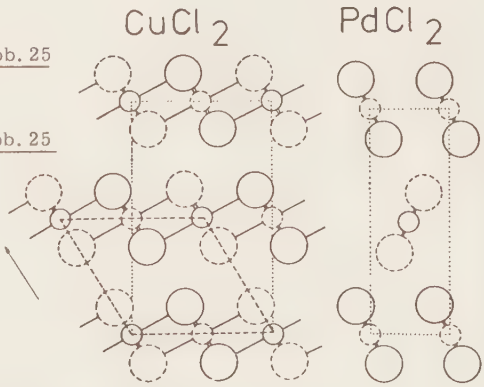

2) I-Anordnung der Ketten

Beispiel: $PdCl_2$ (73), Abb. 25

alle Ketten parallel

Beispiel: $CuCl_2$ (73), Abb. 25

Ketten versetzt

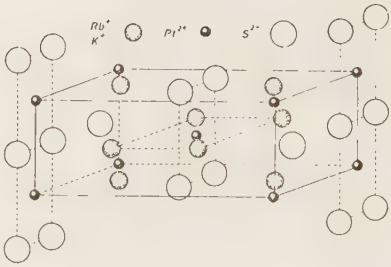


Stöchiometrie $A_x MX_2$

Beispiel: $K_2PdO_2$ (44)

$K_2PtS_2$ (42), Abb. 26

alle trigonalen Prismen mit K besetzt




Beispiel: $KCuO_2$ (78)

$RbAuO_2$ (75)

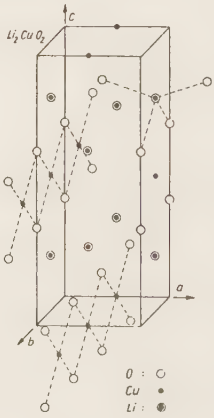
Halbbesetzung der trigonalen Prismen

Beispiel: $Li_2CuO_2$ (79), Abb. 27

Beispiel: $Na_2PtO_2$ (80)

$Li_2(Li_{0.5}, Pt_{0.5})O_2$ (75)

aufgeweitete I-Anordnung der Ketten, Besetzung der dadurch entstehenden Tetraederlücken



Stöchiometrie $A_x MX_2$

c)

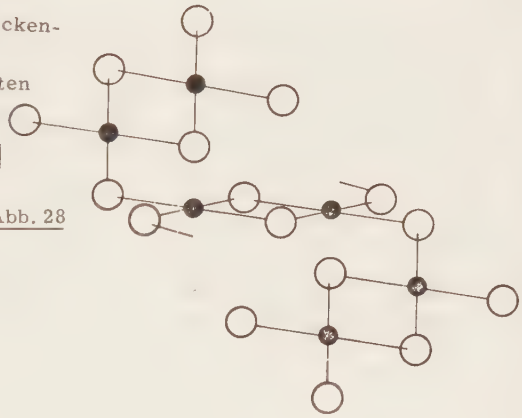
Schichten aus kanten- und ecken-verknüpften Quadraten

Verknüpfung: $M_2X_6$-Einheiten über Ecken verknüpft

Formel: $A_x \, {}^1_{\infty} [MX_{4/2}]$

Beispiel: ß-$PtJ_2$ (81), Abb. 28

ß-$PdJ_2$ (82)



d)

Schichten aus eckenver-knüpften Quadraten

Verknüpfung: 4 Ecken

Formel: $A_x \, {}^2_{\infty} [MX_{4/2}]$

Beispiel:

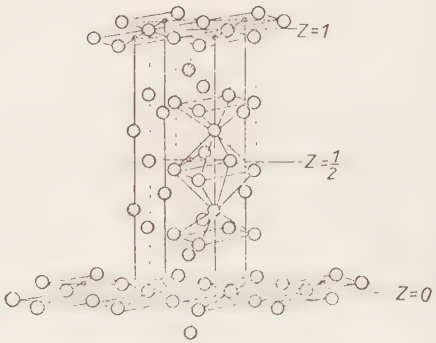
$Nd_2O_{4/2}CuO_{4/2}$ (83), Abb. 29

Doppelwürfel um zwei Nd

Beispiel: $Ag^I[Ag^{III}O_2]$ (73)

$Ag^I$ zwischen gewellten Ebenen mit linearer Koordination

Beispiel: $CuCN \cdot N_2H_4$ (73)




$Nd_2CuO_4$-Typ

● Cu ○ Nd ○ O

## Stöchiometrie $A_xM_2X_3$

a)

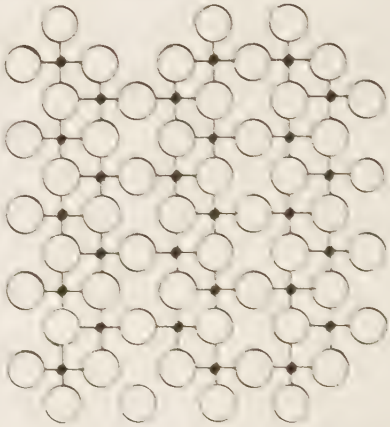
Schichten aus kanten- und eckenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: zwei cis-ständige Kanten und eine Ecke

Formel: $A_x\,{}^2_\infty\,[MX_{3/3}X_{1/2}]$

Beispiel: $CaCu_2O_3$ (84), Abb. 30

Ca zwischen den gewellten Ebenen in oktaedrischer Koordination



## Stöchiometrie $A_xM_3X_4$

a)

Schichtstrukturen aus kantenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: 2 trans-ständige Kanten

Formel: $A_x\,{}^2_\infty\,[MX_{4/3}]$

Beispiel: $Cs_2Pd_3S_4$ (85), Abb. 31

$K_2Pd_3S_4$ (86)

$Rb_2Pd_3S_4$ (86)

Selenide (87)

Alkalimetalle zwischen Schichten über den Sechsringen

Stöchiometrie $A_xM_3X_4$

b)

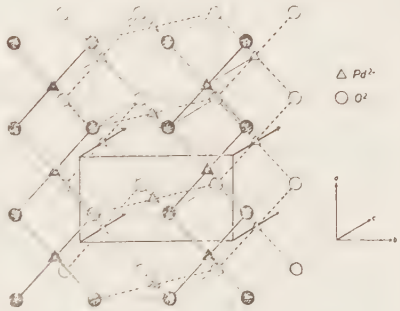
Doppelschichten mit kanten- und eckenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: je 4 kantenverknüpfte Ketten durch Ecken weiterer Quadrate verknüpft

Formel: $A_x\,{}^{2}_{\infty}\left[MX_{4/3}\right]$

Beispiel: $Na_2Pd_3O_4$ (88), Abb. 32

trigonales Prisma um Na




c)

Raumnetzstrukturen mit eckenverknüpften Quadraten

Verknüpfung: 4 Ecken

Abb. 2 ( S. 17 )

Formel: $A_x\,{}^{3}_{\infty}\left[MX_{4/3}\right]$

Beispiel: Platinmetallbronzen Abb. 2

Hexaeder um Begleitmetall

Stöchiometrie $A_xM_3X_4$

Forts. c):

Formel: $A_x\ {}^3_{\infty}[MX_{4/3+1}]$ Abb. 7 ( S. 56 )

Beispiel: $TlPd_3O_4$, $Ag_{0.5}X_{0.5}Ag_3O_4$ Abb. 7

Hexaeder und Rhombenkuboktaeder um Begleitmetall

Stöchiometrie $A_xMX$

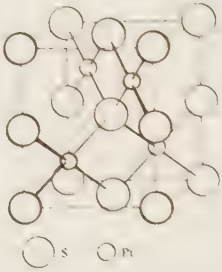
a)

Raumnetz aus gekreuzten, kantenverknüpften Ketten über 4 Ecken weiter verknüpft

Formel: $A_x\ {}^3_{\infty}[MX_{4/4}]$

Beispiel: PdO , PtS (73), Abb. 33

CuO, AgO (73)

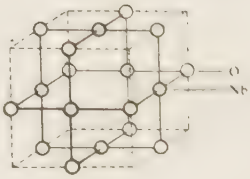



b)

Raumnetz aus eckenverknüpften Quadraten

Formel: $A_x\ {}^3_{\infty}[MX_{4/4}]$

Beispiel: NbO (73), Abb. 34



# 5. EXPERIMENTELLER TEIL

## 5.1. Darstellungsmethoden

### 5.1.1. Darstellung von $Li_xPt_3O_4$

In einem typischen Ansatz wird 0.5 g $H_2PtCl_6$ mit 2.5 g $KNO_3$ (im Überschuß)und wenig Wasser gemischt, in einem Sinterkorundtiegel langsam auf 550°C erhitzt. Nach Auflösen des Schmelzkuchens in Wasser wird das entstandene $PtO_2 \cdot aq$ abfiltriert und getrocknet. Gegebenenfalls werden Spuren von elementarem Platin durch Auskochen mit Königswasser entfernt. Das trockene $PtO_2 \cdot aq$ wird mit einem Überschuß eines LiCl/KCl- Gemisches sorgfältig vermischt, fein pulverisiert und erhitzt ( vgl. Kap. 3.1.). Dabei bildet sich oberhalb 350°C $Li_xPt_3O_4$ als blauschwarze bis schwarze Verbindung, die in allen Säuren und Basen, außer konz. HBr, unlöslich ist.

### 5.1.2. Darstellung von $CaPd_3O_4$

$CaPd_3O_4$ entsteht bei der Festkörper-Reaktion von CaO und PdO zwischen 800° und 900°. CaO wurde aus $Ca(OH)_2$ durch 8-stündiges Erhitzen im Hochvakuum bei 350°, PdO durch thermische Zersetzung von $Pd(NO_3)_2$ im Sauerstoffstrom bei 800° erhalten.

Gemische von CaO und PdO im Molverhältnis 2:3 wurden gründlich verrieben und in Sinterkorundschiffchen im Sauerstoffstrom (getrocknet über konz. $H_2SO_4$, NaOH und $P_4O_{10}$) 24 h auf 900° erhitzt, dann erneut verrieben und aufgeheizt, wenn die Umsetzung nach Guinieraufnahmen noch nicht vollständig war. Nach einigen Zyklen wurde das grünschwarze Reaktionsprodukt mit wäßriger Ammoniumchloridlösung gewaschen, um überschüssiges CaO zu entfernen, und getrocknet. Spuren von elementarem Pd, die bei einigen Ansätzen auftraten, konnten nicht

entfernt werden, weil sonst wegen der, entgegen den Literaturangaben beobachteten, merklichen Löslichkeit von $CaPd_3O_4$ in Königswasser die für Neutronenbeugungsexperimente notwendigen, großen Substanzmengen nicht zu erhalten waren.

### 5.1.3. Darstellung von $TlPd_3O_4$

Man erhält diese kardinalrote Verbindung als mikrokristallines Pulver, wenn man PdO, mit einem 4-5 fachen Überschuß an $TlNO_3$ oder $Tl_2O_3$ ( vgl. Kap. 3.1.) vermischt, langsam auf 550-600°C erhitzt. Überschüssiges $Tl_2O_3$ wird durch Sublimation bei 650°C entfernt, Spuren von elementarem Palladium durch Auskochen mit Salpetersäure (7).

Auch das Erhitzen von feinverteiltem $TlPd_3$ im Sauerstoffstrom bei 500°C führt zum gleichen Ergebnis.

Die Gewinnung von Einkristallen durch Hydrothermalsynthesen mit $HClO_4$ bzw. Schmelzflußreaktionen in PbO / $PbF_2$- und $K_2WO_3$ / $WO_3$- Gemischen gelang nicht.

$TlPd_3O_4$ ist leichtlöslich in konstant siedender Bromwasserstoffsäure, mäßig löslich in konzentrierter Salzsäure, Königswasser und Chlor(VII)-säure, schwerlöslich in Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure und alkalischen Lösungsmitteln. Es kann auch reduktiv durch eine Zn/HCl-Mischung in Lösung gebracht werden.

Bei Temperaturen zwischen 725 und 750°C zersetzt sich $TlPd_3O_4$ zu $TlPd_3$, bei Temperaturen oberhalb 750°C zu elementarem Palladium und $Tl_2O_3$.

### 5.1.4. Darstellung von $TlPt_3O_4$

$TlPt_3O_4$ entsteht bei der thermischen Zersetzung von $Tl_2Pt_2O_7$ (89, 90) an der Luft oberhalb von 500°C. Reines $TlPt_3O_4$ ohne Beimengungen von $Tl_2Pt_2O_7$ und elementarem Platin konnten noch nicht dargestellt werden.

### 5.1.5. Darstellung von $TlPd_3$

$TlPd_3$ läßt sich durch thermische Zersetzung von $TlPd_3O_4$ an der Luft bei 720-730°C herstellen. Dabei empfiehlt es sich, jeweils nur geringe Substanzmengen bis etwa 200 mg einzusetzen, da größere Substanzmengen infolge Inhomogenität der Temperatur in der Probe eine Verunreinigung mit nicht umgesetztem $TlPd_3O_4$ oder elementarem Palladium begünstigen, die sich beide nachträglich nicht mehr entfernen lassen, da $TlPd_3$ in allen konzentrierten Säuren leichtlöslich ist.

$TlPd_3$ läßt sich auch aus stöchiometrischen Mengen von elementarem Thallium und Palladium durch Erhitzen in evakuierten Quarzampullen bei 725°C herstellen. Kurze Aufheiz- und Kühlzeiten sind hierbei günstig, da elementares Thallium Quarz stark angreift.

$TlPd_3$ fällt als schwarzes Pulver an, das beim Pressen metallischen Glanz annimmt.

## 5.2. Analysen

### 5.2.1. Analyse von $Li_xPt_3O_4$

Hier interessierte in erster Linie der Lithiumgehalt der verschiedenen Proben. Dazu wurden diese mit Königswasser ausgekocht, um eventuelle Platinspuren zu entfernen, gewaschen, getrocknet und gewogen. Durch

[illegible] Kochen in konstant siedender HBr wurden sie in Lösung gebracht und dann der Gehaltsgehalt durch Aldehydabsorptionsmessungen [illegible] Aldehydabsorptionsspektrometer (Perkin-Elmer 403) bestimmt.[x] Zur Eichung wurden LiCl-Lösungen verschiedener Konzentration herangezogen.

## [illegible] Analyse von $TlBr_3O_4$

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde aus dem Thallium- und Halbidiumgehalt geschlossen.

Die Analyse dieser Verbindung gestaltete sich insofern kompliziert, als $TlBr_3O_4$ nur in Bromwasserstoffsäure gut löslich ist, die Anwesenheit von Bromidionen aber im Gang der Analyse durch Bildung des schwerlöslichen $TlBr$ und $PbBr_2$ stört. Es war daher notwendig, die bromwasserstoffsaure Lösung des $TlBr_3O_4$ (~ [illegible] mg Substanz in etwa [illegible] ml konstant siedende HBr) mit einigen Tropfen elementaren Broms zu kochen, um das stets in kleineren Mengen ausfallende $TlBr$ als $TlBr_3$ in Lösung zu bringen, anschließend Brom durch Kochen mit kz. $HNO_3$ quantitativ auszutreiben. Da auch die oxidierenden Eigenschaften der Salpetersäure die Fällung mit organischen Reagenzien behindert, wurde diese mit Schwefelsäure abgeraucht.

Die gravimetrische Bestimmung des Thalliums erfolgte nach der Methode von R. BERG und E. S. FAHRENKAMP (35) durch Fällung mit Thionalid. Dazu wurde die schwefelsaure Lösung der Verbindung auf 100 ccm verdünnt, mit [illegible] ccm [illegible]%iger Natriumtartratlösung, [illegible] ccm In-Natronlauge und 25 ccm [illegible]%iger Kaliumcyanidlösung versetzt. Das dabei ausfallende Thallium(III)-hydroxid wurde durch Reduktion mit Natriumarsenit in Lösung gebracht. Die Fällung erfolgte in der Kälte mit einer Lösung

---

x) Herrn Chem.-Ing. K. H. SCHALLER vom Institut für Arbeitsmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Durchführung der Messungen.

von 0.5 g Thionalid in 10 ccm Aceton. Um eine bessere Kristallinität des anfangs flockig ausfallenden, gelben Niederschlages zu erreichen muß die Lösung eine Stunde bei 50°C gehalten werden. Bei höheren Temperaturen bewirkt Palladium eine oxidative Zerstörung des Reagenzes. Der Niederschlag wird kalt filtriert, mit kaltem Wasser und wenig Aceton gewaschen und eine Stunde bei 100°C getrocknet.

Palladium wurde aus der schwefelsauren Lösung mit Dimethylglyoxim gefällt und als Oxim ausgewogen (91).

| $TlPd_3O_4$ | Gehalt an Tl | Gehalt an Pd |
|---|---|---|
| berechnet | 34.8 % | 54.3 % |
| gefunden | 34.6 % | 54.8 % |

## 5.3. Pyknometrische Dichtebestimmungen

Die Bestimmung der pyknometrischen Dichte erfolgte mit einem Pyknometer von 3 ml Inhalt. Als flüssige Phase wurde Brombenzol mit einer Dichte von 1.488 $g \cdot cm^{-3}$ verwendet. Zur Entfernung der im Pulver eingeschlossenen Luft wurde die Probe im Vakuum entgast.

Die pyknometrische Dichte wird nach folgender Formel berechnet.

$$d_{pyk} = \frac{(G_3 - G_1) \cdot (d_{fl.} - d_L)}{(G_3 - G_1) + (G_2 - G_4)\, d_{fl.} / (d_{fl.} - d_L)}$$

$d_{fl.}$ : Dichte der flüssigen Phase

$d_L$ : Dichte der Luft

$G_1$ : Gewicht des leeren Pyknometers

$G_2$ : Gewicht des Pyknometers mit Flüssigkeit

$G_3$ : Gewicht des Pyknometers mit Substanz

$G_4$ : Gewicht des Pyknometers mit Substanz und Flüssigkeit

Die Röntgendichte wird nach folgender Formel ermittelt:

$$d_{Rö} = MG \cdot Z / N_L \cdot V_{EZ}$$

MG : Molekulargewicht

Z : Zahl der Formeleinheiten / Elementarzelle

$N_L$ : Avogadrosche Zahl

$V_{EZ}$ : Volumen der Elementarzelle

## 5.4. Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung ( 154.18 pm ) mit der GUINIER - DE WOLFF II - Kamera der Fa. ENRAF - NONIUS, Delft, Niederlande, mit asymmetrischer Filmeinlage aufgenommen. Zur Anregung der Röntgenstrahlung diente der Kristalloflex 4 der Fa. SIEMENS ( 35 kV und 20 mA ). Die Filme wurden mit dem GUINIER - Viewer der Fa. ENRAF - NONIUS vermessen. Als Eichsubstanz wurde $Pb(NO_3)_2$ verwendet.

Die relativen Intensitäten der Reflexe wurden durch Photometrieren der Guinieraufnahmen mit dem Registrierphotometer-Zusatz, Typ A, zum Präzisionslinienschreiber KOMPENSOGRAPH 398480 der Fa. SIEMENS & HALSKE bestimmt, der die Schwächung eines Lichtstrahles beim Durchtritt durch den Film mißt.

Sie berechnen sich nach der Formel:

$$I_A / I_B = (S_I - S_U)_A / (S_I - S_U)_B$$

$I_{A,B}$ : Intensitäten der Reflexe A und B

$S_I$ : Integrale Schwärzung der Linien

$S_U$ : Schwärzung des Untergrundes

## 5.5. Neutronenbeugungsuntersuchungen

Neutronenbeugungsuntersuchungen entsprechen im Prinzip den Röntgenbeugungsuntersuchungen, liefern jedoch auch Informationen, die durch die Röntgenbeugungsmethode nicht zu erhalten sind, da die Neutronen anders als die Röntgenstrahlung mit den Atomkernen der Gitterteilchen in Wechselwirkung tritt. Deshalb ist die Streuung der Neutronen keine einfache Funktion der Ordnungszahl, sondern setzt sich aus den folgenden drei Komponenten zusammen:

a) Durch die Potentialstreuung, bei der sich der Kern wie eine undurchdringliche Kugel verhält, deren Radius nur sehr langsam mit der Masse A, $r \sim A^{1/3}$, zunimmt, wird die Streuamplitude langsam mit der Ordnungszahl größer.

b) Durch die Resonanzstreuung, die von der zeitweiligen Bildung instabiler Kern-Neutronkombinationen herrührt, ändert sich die Streuamplitude sprunghaft von Kern zu Kern, und zwar unabhängig davon, ob es sich um verschiedene Elemente oder verschiedene Isotope handelt. Die Resonanzstreuung kann auch eine zur Potentialstreuung entgegengesetzte Phase besitzen, z. B. ist beim $^{58}Ni$ die Kernstreulänge $b = +1.44 \cdot 10^{-12}$ cm, während sie beim $^{62}Ni$ den Wert $b = -0.877 \cdot 10^{-12}$ cm hat. Diese unstetigen Änderungen der Streuamplitude können dazu beitragen,

Elemente vergleichbarer Ordnungszahlen zu unterscheiden, was durch Röntgenbeugungsuntersuchungen praktisch nicht möglich ist. Für Strukturaufklärungen ebenso wichtig ist die Tatsache, daß die leichten Elemente H, C, N und O ein Streuvermögen haben, das dem der wesentlich schwereren Elemente entspricht, oder sogar noch größer ist.

c) Der dritte Faktor, der das Streuvermögen beeinflußt, ist das magnetische Streuvermögen, das durch die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Neutrons und Atomen mit ungepaartem Elektronenspin hervorgerufen wird. Dadurch kann neben der Kristallstruktur auch die magnetische Struktur einer Verbindung untersucht werden.

Die Messung mit thermischen Neutronen wurde am Kernforschungsreaktor FR 2 Karlsruhe (Projekt 49) durchgeführt. Verwendet wurden Neutronen der einheitlichen Wellenlänge 107 pm für $CaPd_3O_4$ bzw. 114 pm für $TlPd_3O_4$ [x] die durch Beugung an der (111)-Fläche eines Bleikristalls monochromatisiert worden waren. Die Zählrate der abgebeugten Strahlung wurde im Winkelbereich von $2\vartheta = 5^\circ$ bis $70^\circ$ in Zehntelgradschritten bestimmt und automatisch ausgedruckt, wenn der Monitor am Austrittsspalt des Reaktors $2 \cdot 10^5$ n/cm$^2$ sec registriert hatte.

Als Probenbehälter diente ein Zylinder aus Vanadinblech mit Aluminiumkappen von vernachlässigbarer Eigenabsorption.

Die beobachtete, integrale Intensität eines Reflexes wurde aus den ausgedruckten Zählraten nach der Formel (28)

$$I_{int} = I_{obs} - (U_1 + U_r) \frac{T_1}{2 \cdot T_2}$$

berechnet.

---

x) Ich danke den Herren Dr. H. WEITZEL, TH Darmstadt, und Dr. A. MÜLLNER, Universität Frankfurt, für die Durchführung der Messung und viele wertvolle Hinweise.

Dabei bedeuten

$U_l$ : Meßwert des Untergrundes bei $2\vartheta < 2\vartheta_{hkl}$

$U_r$ : Meßwert des Untergrundes bei $2\vartheta > 2\vartheta_{hkl}$

$T_i$ : Meßzeit des Reflexes

$T_u$ : Meßzeit für einen Untergrund

Die theoretischen, integralen Intensitäten des an zylinderförmigen Proben abgebeugten Neutronenstrahles folgen aus der Gleichung

$$I_{int} = I_o \frac{\lambda^3 \cdot l_s \cdot V \cdot \rho'}{8\pi r \cdot \rho} \cdot \frac{H \cdot N_c^2 \cdot F_{hkl}^2}{\sin\vartheta \sin 2\vartheta} e^{-2W} A_{hkl}$$

$I_o$ : Zahl der Neutronen, die pro Sekunde auf die Einheitsfläche der Probe treffen

$\lambda$ : verwendete Wellenlänge

$l_s$ : Höhe des Zählrohrfensters

$V$ : Volumen der Probe

$\rho'$ : gemessene Dichte der Probe (Substanzmenge pro Behältervolumen)

$\rho$ : theoretische Dichte der Probe

$r$ : Abstand zwischen Probe und Zählrohr

$H$ : Flächenhäufigkeitszahl

$N_c$ : Zahl der Elementarzellen pro $cm^3$

$F_{hkl}$ : Streuamplitude

$e^{-2W}$ : Debeye-Scherrer-Temperaturfaktor

$A_{hkl}$ : Absorptionsfaktor

Zur Auswertung der Messungen wurden die Größen, $l_s$, V, $N_c$ und $I_o$ zu eine Konstante zusammengefaßt, da sie sich während der Messung nicht ändern. Die Streuamplitude wird in der üblichen Weise berechnet, da jedoch der Atomkern, $r = 10^{-2}$ bis $10^{-3}$ pm, gegenüber der Wellenlänge der Neutronen $\lambda \sim 100$ pm, als punktförmiges Streuzentrum betrachtet werden kann, besteht keine Abhängigkeit vom Streuwinkel und die Streuung erfolgt isotrop. Die Kernstreulängen können Tabellen (28) entnommen werden. Absorptionseffekte sind bei der Neutronenbeugung vernachlässigbar klein.

## 5.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren im Bereich 4000 $cm^{-1}$ bis 400 $cm^{-1}$ wurden mit einem PERKIN-ELMER-Gitterspektrometer 621 aufgenommen. Die FIR-Spektren im Bereich von 400 $cm^{-1}$ bis 20 $cm^{-1}$ wurden an einem Fourier-Spektrometer FIR-30 der Fa. POLYTEC vermessen. Die Proben waren als Polyäthylenpreßlinge präpariert.

Zur Aufnahme der Ramanspektren zwischen 2500 $cm^{-1}$ und 15 $cm^{-1}$ diente ein Raman-Spektrometer, Modell 82, der Fa. CARY, das mit einem Krypton-Ionen-Laser der Fa. SPECTRAPHYSICS, Modell 164, betrieben wurde.

## 5.7. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen x)

Die Idee des Rasterelektronenmikroskopes geht zurück auf M. KNOLL und M. von ARDENNE. Sie wurde von OATLEY et al. (37) wieder aufgegriffen und zur Abbildung von Oberflächen verwendet.

Die Abbildung erfolgt durch einen feingebündelten Elektronenstrahl vom Durchmesser < 100 Å und einer sehr kleinen Apertur von ca. 1,2°, der rasterförmig über die abzubildende Oberfläche streift. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Materie werden Sekundärelektronen ausgelöst, d.h. inelastisch gestreute Primärelektronen sowie die z.B. durch Stoßionisation oder Augereffekt von der Substanz emittierten Elektronen. Die Zahl der Sekundärelektronen ist von den Eigenschaften des getroffenen Objektbereiches abhängig. Für die geometrische Abbildung wichtig ist die Tatsache, daß die Austrittswahrscheinlichkeit der durch Stoßprozesse in einer größeren Oberflächenschicht gebildeten Sekundärelektronen an Spitzen und schräg zum Primärstrahl liegenden Flächen größer ist als an ebenen, senkrecht zum Primärstrahl stehenden Flächen (Topographieeffekt). Im übrigen ist sie auch von der Stellung der vorhandenen Elemente im Periodensystem (Materialkontrast) und deren Ladung (Potentialkontrast) abhängig.

Die Intensität der Sekundärelektronen wird über einen Detektor registriert und auf einer Bildröhre synchron zur Abrasterung der Probenoberfläche als Helligkeit wiedergegeben.

Das so entstandene Bild wirkt plastisch und läßt sich so deuten, als ob das Objekt vom seitlichen Detektor her beleuchtet und aus der Richtung des Elektronenstrahls beobachtet wird.

---

x) Für die Ausführung der Messung danke ich der Fa. Dr.-Ing. H. KLINGELE, Institut für Rasterelektronenmikroskopie (München).

Das Auflösungsvermögen ist begrenzt durch die materialabhängige Größe des Bereiches um den Auftreffpunkt des Primärstrahles, aus dem Sekundärelektronen emittiert werden. Dieser "Diffusionshof" ist bei Schwermetallen besonders klein, deshalb kann hier ein Auflösungsvermögen von 200 Å, entsprechend einer 10 000- bis 20 000 -fachen Vergrößerung, erreicht werden.

## 5.8. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten x)

Die elektrische Leitfähigkeit der pulverförmigen Proben wurde an Tabletten gemessen, die bei 10 t/cm$^2$ gepreßt worden waren.

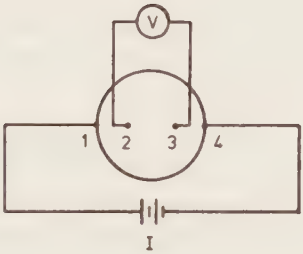
Gute Tabletten ließen sich nur erhalten, wenn das gemahlene Pulver mit einem Tropfen Wasser auf ~ 500 mg angeteigt wurde. Die gepreßten Tabletten wurden nachfolgend 48 h bei 200$^\circ$C gesintert. Die Komplikationen, die beim Pressen der Proben auftauchten, stehen vielleicht in Zusammenhang mit der extremen Härte aller hier untersuchten Palladate und Platinate, die härter als Achat sind.

Gemessen wurde der spezifische Widerstand mit einem Vierspitzenmeßgerät nach VAN DER PAUW (46) mit Gleichstrom. Die Vierspitzenmethode bietet den Vorteil, daß die spannungsabhängigen Übergangswiderstände an den Kontakten zwischen den Elektrodenspitzen und dem Probenmaterial ausgeschaltet werden, die bei der herkömmlichen Zweipunktmethode die Werte für den tatsächlichen Spannungsabfall an der Probe beträchtlich verfälschen können.

---

x) Für die Möglichkeit zur Messung danke ich Herrn Dr. HEZEL vom Institut für Werkstoffwissenschaften VI der Universität Erlangen-Nürnberg.

Abb. 35: Prinzip der Vierspitzenmethode nach VAN DER PAUW




Über die beiden Elektroden 1 und 4 wird nur der Strom durch die Probe eingeprägt. Die Spannung U wird dagegen stromlos an den beiden weiteren Elektroden 2 und 3 abgegriffen, die als "Potentialsonde" wirken. Solange die Spannungsmessung zwischen 2 und 3 stromlos, d. h. mit einem sehr hohen Meßwiderstand, erfolgt, ist es gleichgültig, ob die Kontakte 2 in 3 einen Übergangswiderstand haben oder nicht.

Für Tabletten mit einer Dicke $d < s$ ( Elektrodenabstand, $s = 1$ mm ) und einem Radius $r \gg s$ führt eine genaue Ableitung zu folgender Formel für den spezifischen Widerstand $\rho$

$$\rho = \frac{V \cdot \pi \cdot d}{I \cdot \ln 2}$$

I : Stromstärke

V : Potentialdifferenz zwischen 2 und 3

d : Dicke der Probe

## 5.5 Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen[x)]

Durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) läßt sich aus der kinetischen Energie der durch Röntgenstrahlung abgelösten Rumpfelektronen deren Orbitalbindungsenergie nach der Gleichung

$$E_{kin} = h\nu - E_B$$

bestimmen, wenn man von der Gültigkeit des KOOPMANSschen Theorems ausgeht. Die XPS-Banden reagieren nur geringfügig auf Änderungen sterischer oder elektronischer Einflüsse, sobald jedoch Ladungsänderungen auftreten, ist die Aufnahme von XPS-Spektren die Methode der Wahl. Die durch die Erhöhung der Oxidationsstufe hervorgerufenen "chemischen Verschiebungen" sind bis zu fünfmal größer als die Linienbreite im Spektrum von 1 - 2 eV, die durch die natürliche Linienbreite des untersuchten Niveaus und die Breite der eingestrahlten Röntgenstrahlung gegeben ist.

Alle XPS-Spektren wurden mit einem ESCA III - Elektronenspektrometer der Firma VACUUM GENERATORS aufgenommen, unter Verwendung von Al $K_\alpha$ -Strahlung als Anregungsquelle. Die Aluminium-Röntgenröhre ist von konventioneller Bauart. Ein Monochromator wird nicht verwendet.

Die Proben werden auf polierte Graphittabletten gepreßt, so daß diese vollständig bedeckt sind, und in der Probenkammer des Spektrometers auf -100°C gekühlt. Der Druck in der Probenkammer muß während der gesamten Meßzeit auf weniger als $10^{-5}$ Torr gehalten werden, da Elektronen-Molekülzusammenstöße die Peaks stark verbreitern.

Die emittierten Elektronen werden mit einem elektrostatischen Elektronenanalysator mit einem Radius von 10cm für 50 eV Elektronen untersucht.

---

x) Für die Aufnahme der XPS-Spektren und viele wertvolle Hinweise danke ich Prof. K. KROGMANN und Herrn A. TROGUS, Universität Karlsruhe.

Die Meßgeschwindigkeit beträgt 1/12 eV pro Sekunde, die Zählrate 6000 counts/sec. Das Signalrauschverhältnis liegt bei 1 : 37. Zur Standardisierung wurde Graphit (284.3 eV) oder bei Nichtleitern Au 4 f (86.2 eV) verwendet.

## 5.10. Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften von $CaPd_3O_4$ und $TlPd_3O_4$ wurden nach der Zylindermethode von GOUY (92) untersucht. Zur Überprüfung ihrer Feldstärkeabhängigkeit kann die Feldstärke $H_{max}$ des verwendeten Forschungsmagneten BE-C8 der Fa. BRUCKNER-Physik (Karlsruhe) zwischen 0-12 000 Oerstedt variiert werden. Durch Messungen mit Mohrschem Salz und $CuSO_4 \cdot 2H_2O$ wurde die Abhängigkeit der maximalen Feldstärke von der Stromstärke bei konstanter Spannung geeicht.

Die pulverförmigen Proben wurden unter Vakuum in Röhrchen von 3 mm Durchmesser aus einem diamagnetischen Spezialglas eingeschmolzen. Die Füllhöhe betrug mindestens 10 cm, die Substanz erstreckte sich damit vom Ort maximaler Feldstärke bis zur ungefähren Feldstärke H=0.

Unter dieser Voraussetzung gilt für die Berechnung der Massensuszeptibilität $\chi_g$ die Gleichung

$$\chi_g = \frac{2g \cdot l \cdot \Delta m}{m \cdot H^2_{max}}$$

| | | |
|---|---|---|
| l | : | Füllhöhe |
| m | : | Substanzeinwaage |
| g | : | Erdbeschleunigung |
| $\Delta m$ | : | scheinbare Gewichtsänderung der Probe im Magnetfeld |
| $H_{max}$ | : | maximale Feldstärke zwischen den Polschuhen |

Geringe ferromagnetische Verunreinigungen waren bei der Darstellung von $TlPd_3O_4$ nicht auszuschließen. Diese feldstärkeabhängigen Anteile der magnetischen Suszeptibilität wurde nach einer von KLEMM (93) angegebenen Methode eliminiert. Die Suszeptibilität wird als Funktion von 1/H aufgetragen und die sich daraus ergebende Gerade auf die Feldstärke $H = \infty$ extrapoliert.

Die so ermittelte molare Suszeptibilität $\chi_{Mol} = \chi_g \cdot MG$ wurde bezüglich der diamagnetischen Anteile nach der Inkrementmethode korrigiert. Aus dieser korrigierten Suszeptibilität errechnen sich die Bohrschen Magnetonen nach

$$\mu = 2.84 \cdot \sqrt{\chi^{Mol}_{korr} \cdot T} \quad \text{B.M. / Formeleinheit.}$$

Tab. 23 : Magnetische Messungen an $CaPd_3O_4$, $T = 293^{o}C$, $l = 14.00$ cm, $m = 1.56149$ g.

| $H^2_{max}$ [$10^6$ Oerstedt$^2$] | $\Delta m$ [mg] | $\chi_g$ [$10^{-6}$ cm$^3$/g] |
|---|---|---|
| 3.1 | 0.088 | 0.5019 |
| 10.5 | 0.252 | 0.4232 |
| 23.0 | 0.441 | 0.3373 |
| 41.3 | 0.664 | 0.2830 |
| 62.7 | 0.877 | 0.2462 |
| 84.8 | 1.093 | 0.2269 |
| 105.2 | 1.273 | 0.2131 |
| 122.3 | 1.426 | 0.2052 |
| 138.6 | 1.553 | 0.1973 |

$\chi_g(H \longrightarrow \infty) = +0.0875 \cdot 10^{-6}$ cm$^3$/g

$\chi_{Mol} = +35.63 \cdot 10^{6}$ cm$^3$/Mol

$\Sigma \chi_i = -131 \cdot 10^{-6}$ cm$^3$/Mol (94)

$\chi^{Mol}_{korr} = +166 \cdot 10^{-6}$ cm/Mol (0.6 B.M. /Formeleinheit)

Tab. 24 : Magnetische Messungen an $TlPd_3O_4$

$T = 293^oK$ $l = 11.25$ cm $m = 1.37898$ g

| $H^2_{max}$ [$10^6$ Oerstedt$^2$] | $\Delta m$ [mg] | $\chi_g$ [$10^{-6}$ cm$^3$/g] |
|---|---|---|
| 3.0 | + 0.078 | + 0.569 |
| 11.2 | + 0.138 | + 0.268 |
| 24.1 | + 0.177 | + 0.160 |
| 40.9 | + 0.173 | + 0.093 |
| 61.7 | + 0.125 | + 0.044 |
| 81.0 | + 0.053 | + 0.014 |
| 99.7 | - 0.027 | - 0.006 |
| 115.9 | - 0.104 | - 0.020 |
| 131.0 | - 0.176 | - 0.029 |
| 144.8 | - 0.228 | - 0.034 |

$\chi_g(H \rightarrow \infty) = -0.150 \; 10^{-6}$ cm$^3$/g

$\chi_{Mol} = -88 \; 10^{-6}$ cm$^3$/Mol

$\sum \chi_i = -155.5 \; 10^{-6}$ cm$^3$/Mol

$\chi^{Mol}_{korr} = + 67.5 \; 10^{-6}$ cm$^3$/Mol ( 0.3 B.M. /Formeleinheit)

## 5.11. Durchführung der Berechnungen

Die im Verlauf dieser Arbeit benötigten Berechnungen wurden an der Rechenanlage CD 3300 der Fa. CONTROL DATA im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Folgende Rechenprogramme standen zur Verfügung:

1. Programm POWDER zur Indizierung von Pulveraufnahmen,
2. Programm INTENS zum Vergleich berechneter mit gemessenen Intensitäten,
3. Programm für dreidimensionale Fourier- und Patterson-Synthesen, Version B,
4. Full - Matrix - Least - Squares - Programm.

Programmautoren:

1. Dr. M. DRÄGER, Universität Mainz,
2. J. HEINE, Universität Erlangen-Nürnberg,
3. - 4. Prof. Dr. H. BURZLAFF und Dr. R. BÖHME, Universität Erlangen-Nürnberg.

Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich den genannten Autoren.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden präparative, strukturelle und physikalische Untersuchungen an ternären Oxiden des Palladiums und Platins vom Platinmetallbronzetypus durchgeführt. Sie hatten das Ziel, Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung, strukturellem Aufbau und den physikalischen Eigenschaften dieser aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit und elektrokatalytischen Wirksamkeit auch technisch interessanten Verbindungen der Zusammensetzung $A_xB_3O_4$ ( A = Alkali-, Erdalkalikationen, B = Pd, Pt, $1 \geq x \geq 0.3$ ) zu erhalten.

Durch Neutronenbeugungsuntersuchungen am $CaPd_3O_4$ konnten erstmals die Sauerstofflagen für diesen Strukturtyp bestimmt werden. Sie bestätigten, daß bei den Platinmetallbronzen quadratische $BO_4$- Baugruppen über dreibindigen, $sp^2$-hybridisierten Sauerstoff zu einer dreidimensionalen Kolumnarstruktur verknüpft sind. Entlang der Säulen treten dabei in den sich bildenden Platinmetallketten Metall - Metallbindungen auf.

Die Struktur enthält hexaedrische Lücken, in die die A- Kationen eingelagert sind. Die Angaben der Literatur, daß der Besetzungsgrad dieser Lükken über einen sehr weiten Bereich variiert, konnte durch genaue analytische Untersuchungen am $Li_xPt_3O_4$ dahingehend korrigiert werden, daß nur eine sehr geringe Phasenbreite mit $0.63 \geq x \geq 0.72$ vorliegt.

Weiterhin wurde festgestellt, daß das stöchiometrische Verhältnis Platin : Sauerstoff nicht bei 1 : 1.33 liegt, sondern mit 1 : 1.28 deutlich vermindert ist. Dichtebestimmungen deuten darauf hin, daß Fehlstellen im Sauerstoffgitter vorliegen. Dieses Sauerstoffdefizit könnte auch die Ursache dafür sein, daß die Gitterkonstante $a_o$ des kubischen $Li_xPt_3O_4$ mit steigender Darstellungstemperatur der Proben abnimmt.

Für die Platinmetallbronzen fordert die Bindungstheorie der "anisotropen

Metalle" eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Gitterkonstanten $a_o$ und, über eine Valenzbeeinflussung, von der Besetzung der hexaedrischen Lücken. Bei Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener $Li_xPt_3O_4$-Phasen lagen die Effekte im Rahmen der Fehlergrenze. Da der Besetzungsgrad der hexaedrischen Lücken sich nicht stärker variieren ließ, wurde versucht, eine Aufweitung des Bindungsabstandes in den Platinmetallketten $r_{B-B} = a_o/2$ durch den Einbau der größeren Alkalikationen $K^+, Rb^+, Cs^+$, bzw. durch Ersatz des Sauerstoffs durch den größeren Schwefel zu erreichen. Diese präparativen Untersuchungen brachten nicht das gewünschte Ergebnis.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die neuen ternären Platinmetalloxide $TlPd_3O_4$ und $TlPt_3O_4$ dargestellt. Die Strukturaufklärung mittels Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen ergab für sie eine Käfigstruktur, bei der ähnlich wie bei den Platinmetallbronzen $BO_4$- Einheiten zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft sind. Bei sonst gleichen Strukturprinzipien ist der unterschiedliche Aufbau beider Strukturen dadurch bedingt, daß in diesen Käfigverbindungen der Sauerstoff tetraedrisch von drei Platinmetallatomen und einem Thalliumatom koordiniert wird. Dadurch entstehen im Gitter neben hexaedrischen Lücken, die mit Thallium (III)-ionen besetzt sind, große rhombenkuboktaedrische Hohlräume, in denen die Thallium (I)-ionen liegen. Metall - Metallbindungen treten in diesem Strukturtyp nicht auf.

Bei Untersuchungen des Schwingungsverhaltens, der elektrischen und magnetischen Eigenschaften, des Habitus durch Rasterelektronenmikroskopie und der Orbitalenergien durch Photoelektronenspektroskopie wurden die aufgrund des strukturellen Aufbaus erwarteten physikalischen Eigenschaften gefunden.

Der reversible thermische Abbau des $TlPd_3O_4$ führt zu der intermetallischen Verbindung $TlPd_3$, die im tetragonalen $ZrAl_3$-Typ kristallisiert.

Gitterabmessungen und Strukturparameter der untersuchten Verbindungen sind in der folgenden Tab. 23 zusammengestellt.

Tabelle 23

| Verbindung | $CaPd_3O_4$ | $TlPd_3O_4$ | $TlPt_3O_4$ | $TlPd_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Formelgewicht | 423.2 | 587.6 | 854.3 | 523.6 |
| Raumgruppe | $Pm3n - O_h^3$ | $Fm3m - O_h^5$ | $Fm3m - O_h^5$ | $I4/mmm - D_{4h}^{17}$ |
| Gitterkonstanten | $a = 574.6 \pm 0.2$ pm | $a = 959.6 \pm 0.2$ pm | $a = 966.3 \pm 0.2$ pm | $a = 409.9 \pm 0.1$ pm<br>$c = 1534.0 \pm 0.4$ pm<br>$c/a = 0.936$ |
| Volumen der Elementarzelle | $189.7 \cdot 10^6$ pm$^3$ | $883.7 \cdot 10^6$ pm$^3$ | $902.3 \cdot 10^6$ pm$^3$ | $257.8 \cdot 10^6$ pm$^3$ |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 | 8 | 8 | 4 |
| Dichte | $d_{rö} = 7.17$ g/cm$^3$ | $d_{rö} = 8.83$ g/cm$^3$<br>$d_{pyk} = 8.74$ g/cm$^3$ | $d_{rö} = 12.8$ g/cm$^3$ | $d_{rö} = 13.46$ g/cm$^3$<br>$d_{pyk} = 13.32$ g/cm$^3$ |
| Punktlagenbesetzung | 2 Ca in 2a<br>6 Pd in 6c<br>8 O in 8e | 4 $Tl_I$ in 4a<br>4 $Tl_{II}$ in 4b<br>24 Pd in 24d<br>32 O in 32f<br>$x = 0.139_5 \pm 0.002$ | 4 $Tl_I$ in 4a<br>4 $Tl_{II}$ in 4b<br>24 Pt in 24d<br>32 O in 32f | 4 Tl in 4e<br>$z = 1/8$<br>4 $Pd_I$ in 4c<br>4 $Pd_{II}$ in 4d<br>4 $Pd_{III}$ in 4e<br>$z = 3/8$ |

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

(1) D. B. ROGERS et al.,
U.S. Pat. 3 498 931

(2) D. B. ROGERS et al.,
U.S. Pat. 3 414 371.

(3) R. D. SHANNON,
U.S. Pat. 3 514 414.

(4) R. HOPPE, R. KOHLHAAS und D. BERGNER,
Fa. Hoechst AG, Frankfurt, DOS 2 111 666

(5) G. THIELE, D. ZÖLLNER und K. KOZIOL,
Fa. C. Conradty oHG, Nürnberg, DOS 1 813 944

(6) D. ZÖLLNER, C. ZÖLLNER und K. KOZIOL,
Fa. C. Conradty oHG, Nürnberg, DOS 2 312 563.

(7) C. ZÖLLNER, G. THIELE, D. ZÖLLNER und K. KOZIOL,
Fa. C. Conradty oHG, DOS 2 353 995

(8) R. ADAMS und V. VOORHEES,
J. Amer. Chem. Soc. 44, 1683 (1922).

(9) R. ADAMS, V. VOORHEES und R. L. SHRINER,
Org. Syn. 1, 452 (1945).

(10) D. CAHEN und J. A. IBERS,
J. Catal. 34, 369 (1973).

(11) K. KROGMANN,
Angew. Chem. 81, 10 (1969).

(12) P. WODITSCH,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1969.

(13) S. ANDERSEN und A. D. WADSLEY,
Acta Cryst. 15, 201 (1962).

(14) M. B. ROBIN und P. DAY,
Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 10, 247 (1967).

(15) J. B. GOODENOUGH,
Prog. Solid State Chem. 5, 151 (1971).

(16) J. WASER und E. D. McCLANAHAN, Jr.,
J. Chem. Phys. 19, 413 (1951).

(17) R. D. SHANNON und C. T. PREWITT,
Acta Cryst. B 25, 925 (1969).

(18) R. D. SHANNON und C. T. PREWITT,
Acta Cryst. B 26, 1046 (1970).

(19) O. MULLER und R. ROY,
J. Less-Common Metals 16, 129 (1968).

(20) D. CAHEN, J. A. IBERS und J. B. WAGNER, Jr.,
Inorg. Chem. 13, 1377 (1974).

(21) D. CAHEN, J. A. IBERS und R. D. SHANNON,
Inorg. Chem. 11, 2311 (1972).

(22) O. MULLER und R. ROY, Advan. Chem. Ser. 98, 28 (1971).

(23) D. CAHEN, J. B. IBERS und M. M. MULLER,
Inorg. Chem. 13, 110 (1974).

(24) A. M. SUKHOTIN, E. A. GANKIN, YU. D. KONDRASHOV,
Yu. A. OMEL'CHENKO und B. Ya. SHAL'MAN,
Russ. J. Inorg. Chem. 16, 1690 (1971).

(25) J. J. SCHEER, A. E. VAN ARKEL und R. D. HEYDING,
Can. J. Chem. 33, 683 (1955).

(26) R. C. WNUK, T. R. TOUW und B. POST,
IBM J. Res. Devel. 1964, 185.

(27) H.-D. WASEL-NIELEN und R. HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem. 375, 209 (1970).

(28) G.E. BACON,
Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford (1962).

(29) R.G. PEARSON,
Chem. Phys. Lett. 10, 31 (1971).

(30) W.B. PEARSON,
Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1958).

(31) N.N. GREENWOOD,
Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1973).

(32) G. STRÖHLA,
Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1975).

(33) D. BERGNER und R. KOHLHAAS,
Z. anorg. allg. Chem. 401, 15 (1973).

(34) H. DRESSLER,
persönliche Mitteilung.

(35) H. KLEYKAMP,
Z. Phys. Chem. 71, 142 (1970).

(36) A.M. SUKHOTIN, E.A. GANKIN und B.YA. SHAL'MAN,
J. Appl. Chem. USSR 45, 1542 (1972).

(37) Ibid. 45, 1548 (1972).

(38) E.A.D. WHITE,
Prog. Solid State Chem. 3, 151 (1971).

(39) H.R. HOEKSTRA, S. SIEGEL und F.X. GALLAGHER,
Advances in Chemistry Series 98, 42 (1971).

(40) W. BRONGER, J. EYCK, W. RÜDORFF und A. STÖSSEL,
Z. anorg. allg. Chem. 375, 1 (1970).

(41) W. BRONGER und J. HUSTER,
J. Less-Common Metals 23, 67 (1971).

(42) O. GÜNTHER und W. BRONGER.
J. Less-Common Metals 31, 255 (1972).

(43) J. HUSTER und W. BRONGER.
J. Solid State Chem. 11, 254 (1974).

(44) H. SABROWSKY, W. BRONGER und D. SCHMITZ,
Z. Naturforsch. 29b, 10 (1974).

(45) W. BRONGER und O. GÜNTHER.
J. Less-Common Metals 27, 73 (1972).

(46) L.J. VAN DER PAUW.
Philips Res. Rep. 13, 1 (1958).

(47) R.D. SHANNON.
Solid State Commun. 7, 257 (1969).

(48) K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON u.a.,
ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland Publishing Co.,
Amsterdam (1969).

(49) F.W.C. BOSWELL.
Proc. Phys. Soc. A 64, 465 (1951).

(50) J.S. MILLER und A.J. EPSTEIN, Progress in Inorg. Chem.
20, 1 (1976).

(51) R.D. SHANNON, D.B. ROGERS und C.T. PREWITT.
Inorg. Chem. 10, 713 (1971).

(52) Ibid., 719.

(53) Ibid., 723.

(54) H. SABROWSKY.
Z. anorg. allg. Chem. 381, 266 (1971).

(55) H.R. HOEKSTRA und S. SIEGEL,
Inorg. Chem. 7, 141 (1968).

(56) A.G. LEE,
The Chemistry of Thallium, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1971).

(57) R. CZAYA,
Z. anorg. allg. Chem. 375, 61 (1970)

(58) J. OSTORERO und H. MAKRAM,
J. Crystal Growth 25/25, 677 (1974)

(59) A.F. WELLS,
Acta Cryst. 18, 894 (1965).

(60) R. HOPPE und C. HEBECKER,
Z. anorg. allg. Chem. 335, 85 (1965).

(61) M. GASPERIN, Acta Cryst. B 30, 1181 (1974).

(62) A. KOTUGLU,
Naturwissenschaften 61, 125 (1974).

(63) C. PLATTE und H. SABROWSKY,
Naturwissenschaften 60, 474 (1973).

(64) W. RINK,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1974).

(65) A.C. HAZELL,
J. Chem. Soc. 1963, 3459 (1963).

(66) GMELIN,
Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil "Silber" Bd. (1973).

(67) I. NÁRAY-SZABÓ und G. ARGAY,
Acta Cryst. 19, 180 (1965).

(68) O. MULLER, R.E. NEWNHAM und R. ROY,
J. inorg. nucl. Chem. 31, 2966 (1963)

(69) D.M. ADAM und D.C. NEWTON,
Tables for Faktor Group and Point Group Analyses,
Beckman - RIIC, Croydon (1970).

(70) H.H. STADELMEIER und W.K. HARDY,
Z. Metallk. 52, 391 (1961).

(71) K. SCHUBERT, S. BHAN, T.K. BISWAS, K. FRANK und
P.K. PANDAY,
Naturwissenschaften 55, 542 (1968).

(72) R.D. SHANNON und C.T. PREWITT,
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1427 (1970).

(73) A.F. WELLS,
Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1975).

(74) H.-N. MIGEON, A. COUTOIS, M. ZANNE, C. GLEITZER
und J. AUBRY,
Rev. Chim. Min. 12, 203 (1975).

(75) H.-D. WASEL-NIELEN und R. HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem. 375, 43 (1970).

(76) C.L. TESKE und H. MÜLLER-BUSCHBAUM,
Z. anorg. allg. Chem. 371, 325 (1969).

(77) K. BRODERSEN, G. THIELE und H.G. v. SCHNERING,
Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).

(78) K. HESTERMANN und R. HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem. 367, 249 (1969).

(79) R. HOPPE und H. RIECK,
Z. anorg. allg. Chem. 379, 157 (1970).

(80) W. URLAND und R. HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem. 392, 23 (1972).

(81) M. DEGNER, B. HOLLE, J. KAMM, M.F. PILBROW,
G. THIELE, D. WAGNER, W. WEIGL und P. WODITSCH,
Transition Met. Chem. 1, 41 (1975).

(82) G. THIELE, K. BRODERSEN, E. KRUSE und B. HOLLE,
Chem. Ber. 101, 2771 (1968).

(83) H. MÜLLER - BUSCHBAUM und W. WOLSCHLÄGER,
Z. anorg. allg. Chem. 414, 76 (1975).

(84) C.L. TESKE und H. MÜLLER - BUSCHBAUM,
Z. anorg. allg. Chem. 370, 134 (1969).

(85) W. BRONGER und J. HUSTER,
J. Less-Common Metals 23, 67 (1971).

(86) J. HUSTER und W. BRONGER,
J. Solid State Chem. 11, 254 (1974).

(87) J. HUSTER und W. BRONGER,
Z. Naturforsch. 22b, 594 (1974).

(88) M. WILHELM und R. HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem. 409, 60 (1974).

(89) H.R. HOEKSTRA und S. SIEGEL,
Inorg. Chem. 7, 141 (1968).

(90) H.R. HOEKSTRA und F. GALLAGHER,
Inorg. Chem. 7, 2553 (1968).

(91) G.-O. MÜLLER,
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse,
S. Hirzel Verlag, Leipzig (1968).

(92) L.G. GOUY,
Compt. rend. 109, 935 (1889).

(93) W. KLEMM,
Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1936).

(94) LANDOLT - BÖRNSTEIN,
Zahlenwerte und Funktionen II, 2, Springer-Verlag, Berlin (1967).

(95) R. BERG und E.S. FAHRENKAMP,
Z. analyt. Chem. 109, 309 (1937).

# LEBENSLAUF

CHRISTINE MARGARETE MALWINE ZÖLLNER, geb. MÖLLER

geboren am 22. September 1943 in Brandenburg/Havel als Tochter des Diplom-Ingenieurs Kurt Möller und seiner Ehefrau Margarete, geb. Ziehm, seit 1. April 1967 verheiratet mit dem Diplomchemiker Dr. Dieter Zöllner.

Schulbildung:

| | |
|---|---|
| 1950 - 1954 | Volksschule in Bielefeld |
| 1954 - 1956 | Gymnasium in Bielefeld |
| 1956 - 1962 | Oberrealschule in Erlangen<br>Reifezeugnis dieser Schule vom Juli 1962 |

Studium:

| | |
|---|---|
| W.S. 1962/63 | Erstimmatrikulation für die Fachrichtung Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg |
| November 1965 | Diplomchemiker-Vorexamen |
| Dezember 1971 | Diplomchemiker-Hauptexamen einschließlich Diplomarbeit. Thema: "Untersuchungen an ternären Oxiden des Palladiums und Platins". |

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg:

| | |
|---|---|
| Oktober 1970<br>mit September 1972 | Studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft |
| Oktober 1972<br>mit April 1975 | Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten |
| November 1975<br>mit Dezember 1975 | Akademischer Tutor |

Offsetdruck-Fotodruck
J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990